

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI

Denija Krivičić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Denija Krivičić

POBOLJŠANJE EFIKASNOSTI OKSIDACIJSKE DESULFURIZACIJE
KORIŠTENJEM DODEKAFOSFOVOLFRAMOVE KISELINE

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Katica-Sertić Bionda

Članovi ispitnog povjerenstva:

1. Prof. dr. sc. Katica Sertić-Bionda
2. Prof. dr. sc. Sanja Papić
3. Prof. dr. sc. Aleksandra Sander

Zagreb, rujan 2015.

*Zahvaljujem voditeljici ovog rada prof. dr. sc. Katici Sertić – Bionda te asistentici
Dunji Margeti. Također zahvaljujem svojoj obitelji na pomoći i podršci.*

SAŽETAK

Naftni proizvodi općenito u današnje vrijeme imaju široku primjenu te se najvećim dijelom koriste kao goriva za motore s unutarnjim izgaranjem pri čemu se u atmosferu oslobađaju štetni sumporovi (SO_x) i dušikovi oksidi (NO_x). Stoga zahtjevi naftne prerađivačke industrije podliježu strožim ekološkim propisima u svrhu zaštite ljudskog zdravlja i okoliša. Kako bi se smanjio udio sumpora, frakcije nafta najčešće se obrađuju hidrodesulfurizacijskim (HDS) procesom. Kako bi se zadovoljile propisane regulative HDS proces iziskuje visoki radni tlak i temperaturu te ne pokazuje dostatnu uspješnost pri uklanjanju tiofenskih spojeva koji se nalaze u dizelskom gorivu. Iz tog razloga razvijaju se alternativne metode uklanjanja sumporovih spojeva kao što su adsorpcijski, ekstrakcijski, oksidacijski i drugi procesi. Ultrazvukom potpomognuta oksidacijska desulfurizacija (UAOD) predstavlja poboljšanje razvijeno na klasičnom procesu oksidacijske desulfurizacije i proces je koji u današnje vrijeme sve više dobiva na pozornosti jer za razliku od ostalih alternativnih procesa desulfurizacije pokazuje najbolju učinkovitost pri blagim reakcijskim uvjetima.

U ovom radu proučavan je utjecaj temperature reakcije, snage ultrazvuka, mase katalizatora i vremena oksidacije na proces ultrazvukom potpomognute oksidacijske desulfurizacije (UAOD) modelne otopine dizelskog goriva. U heterogenom sustavu nalazi se vodikov peroksid, koji ima ulogu oksidacijskog sredstva, dodekafosfovolframova kiselina koja katalizira reakciju oksidacije te tertaoktil amonijev bromid čija je svrha smanjiti međufaznu površinu. Ispitivanje je provedeno promjenom temperature od 40-70°C, amplitude ultrazvuka od 50-80% snage 70 W i mase katalizatora od 0,1-0,2 g u vremenu od 0-40 minuta. Analiza sumporovih spojeva nakon procesa ultrazvukom potpomognute oksidacijske desulfurizacije provedena je metodom plinske kromatografije.

Ključne riječi: oksidacijska desulfurizacija, ultrazvukom potpomognuta oksidacijska desulfurizacija, dibenzotiofen, dodekafosfovolframova kiselina, tertaoktil amonijev bromid

ABSTRACT

Petroleum and its derivatives today have a broad application, and most of the use of petroleum as fuels for engines for internal combustion therefore by combustion of petroleum harmful sulfur (SO_x) and nitrogen oxides (NO_x) are released into the atmosphere. Therefore requirements of petroleum manufacturing industry are subject to stringent environmental regulations for the protection of human health and the environment. In order to reduce the sulfur content, petroleum fractions are usually processed with the hydrodesulfurization (HDS) process. Besides, to meet the requirements HDS process requires a high working pressure and high temperature, but it does not show successful removing of thiophene compounds contained in diesel fuel. For this reason developing alternative methods of removing sulfur compounds such as adsorption, extraction, oxidation and many other processes. Ultrasound assisted oxidative desulfurization (UAOD), developed to improve the conventional process of oxidative desulfurization, the process which today adds the most attention among other alternative processes because it shows better efficiency under mild reaction conditions.

In this paper effects of reaction temperature, ultrasound power, mass of catalyst and time of the oxidation process with ultrasound assisted oxidative desulfurization (UAOD) model solution dibenzothiophene (DBT) were investigated. In the system of the hydrogen peroxide, which acts as an oxidizing agent, phosphotungstic acid that catalyzes this process tetraoctylammonium bromide whose purpose obviously reduce the interfacial area. The test is performed at an interval of 40-70°C, interval ultrasound power 70 W 50-80%, mass of catalyst 0,1-0,2 g and time periode from 0-40 minutes. Gas chromatography method was used for identification of sulfur containing compounds formed during the oxidative desulfurization process

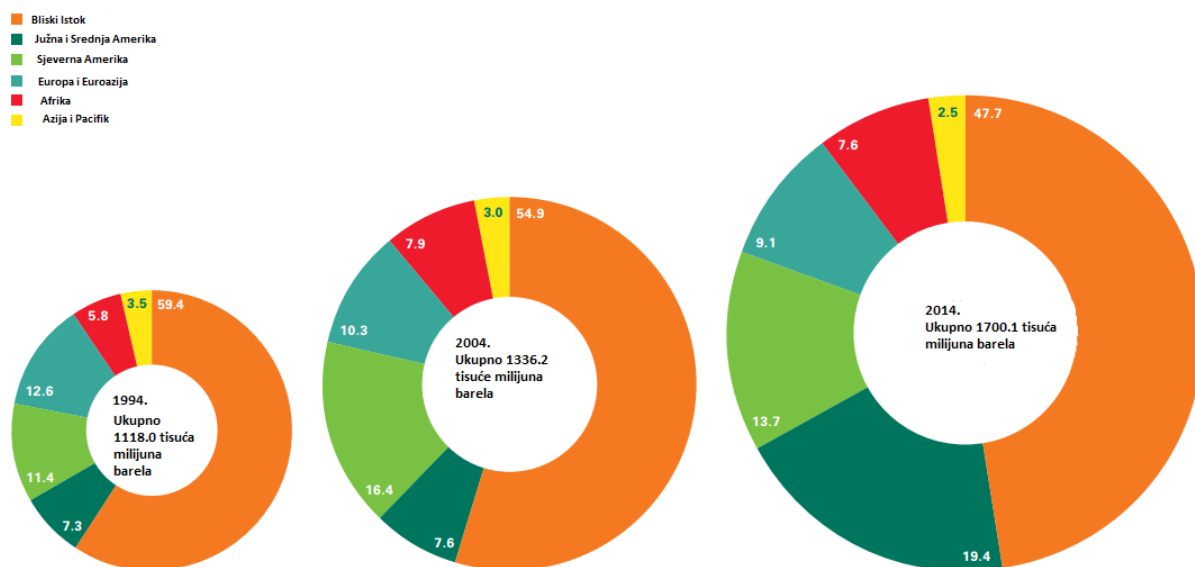
Key words: oxidative desulfurization, ultrasound assisted oxidative desulfurization, dibenzothiophene, phosphotungstic acid, tetraoctylammonium bromide

SADRŽAJ

1	TEORIJSKI UVOD	1
1.1	Desulfurizacija.....	5
1.1.1	Hidrodesulfurizacija (HDS)	6
1.1.2	Biodesulfurizacija (BDS)	7
1.1.3	Adsorpcijska desulfurizacija (ADS).....	9
1.1.4	Ekstrakcijska desulfurizacija (EDS).....	11
1.1.5	Oksidacijska desulfurizacija (ODS)	12
1.1.6	Uloga i odabir oksidansa	13
1.2	UAOD.....	15
1.2.1	Proces UAOD.....	15
1.2.1	Ultrazvuk.....	16
1.2.2	Mehanizam	18
1.2.3	Uloga i odabir kiseline kao katalizatora	19
1.2.4	Uloga i odabir površinski aktivne tvari	19
1.2.1	Ekstrakcija kapljevina-kapljevina	20
1.2.1	Kinetika procesa UAOD	23
2	EKSPERIMENTALNI DIO	25
2.1	Materijali	25
2.2	Aparatura i procesni uvjeti	28
2.3	Opis eksperimentalnog postupka.....	31
3	REZULTATI.....	36
3.1	Utjecaj mase katalizatora na oksidaciju DBT-a	36
3.2	Utjecaj temperature na oksidaciju DBT-a	39
3.3	Utjecaj amplitude ultrazvuka na oksidaciju DBT-a	42
3.4	Utjecaj vremena reakcije na oksidaciju DBT-a pri optimalnim uvjetima	44
3.5	Utjecaj vremena na ekstrakciju rafinatne faze.....	45
3.6	Kinetika procesa UAOD desulfurizacije	45
4	RASPRAVA	47
5	ZAKLJUČCI.....	50
6	SIMBOLI	51
7	LITERATURA	53

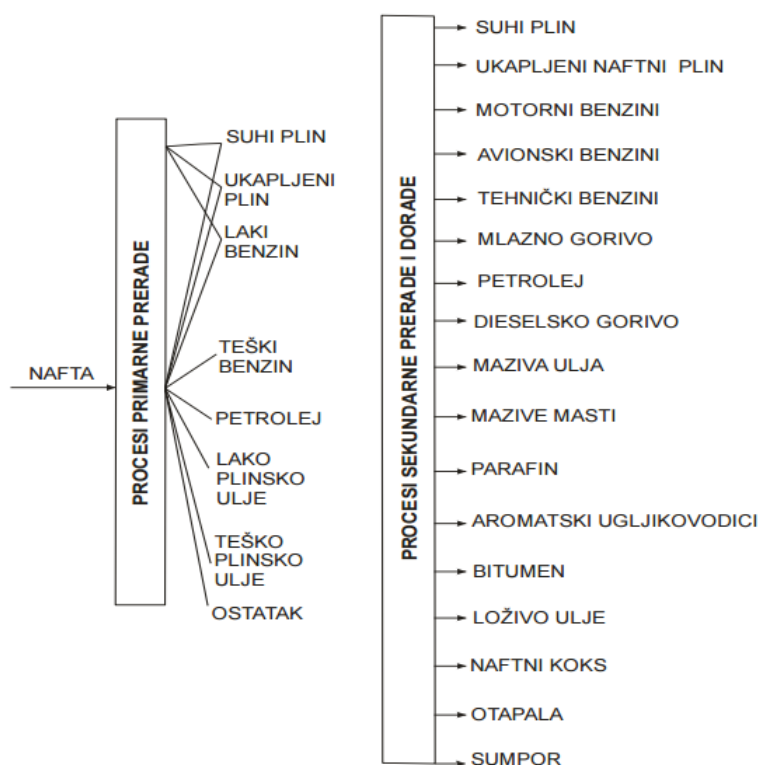
1 TEORIJSKI UVOD

U skupinu fosilnih goriva uvrštava se nafta te je danas još uvijek jedan od najvažnijih energenata. Upravo zbog toga interes za naftu obuhvaća razne gospodarske i političke interese¹. Nafta je tekuća ili polučvrsta tvar smeđozelene do smeđocrne boje. Zajedno s benzinom i mlaznim gorivom nafta se ubraja u glavna transportna sredstva, a kao takva sadrži različite organske sumporove spojeve (engl. *Organic Sulfur Compounds*, OSC)². Dokazane nafte u svijetu ima približno 400×10^9 tona.



Slika 1. Dokazane zalihe konvencionalne nafte³

U svrhu dobivanja konačnog produkta, potrebno je provesti primarnu, sekundarnu i tercijarnu fazu obrade što obuhvaća razne postupke od samog vađenja nafte na površinu do njezine kemijske obrade. Glavnim i konačnim proizvodima smatraju se motorni benzin, dizelska goriva, lož ulja, maziva ulja, bitumen i koks⁴. Prikaz svih proizvoda nafte prikazan je na slici broj 2.

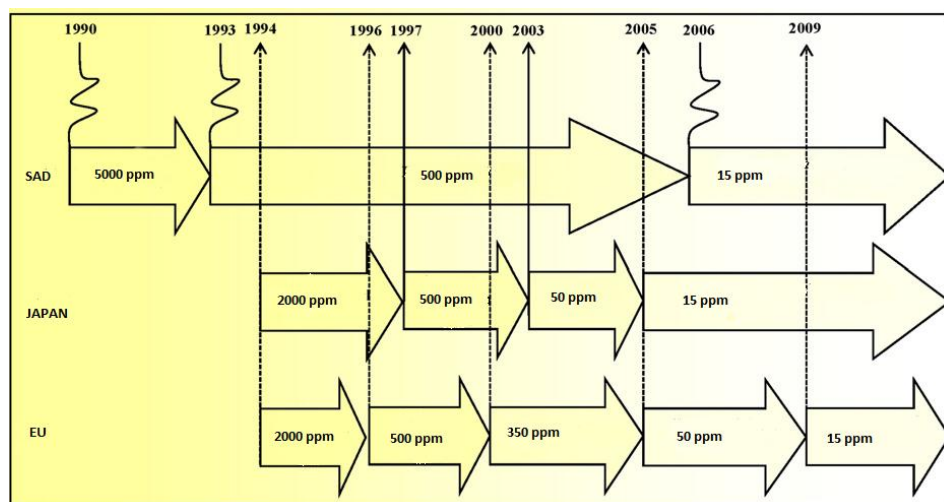


Slika 2. *Proizvodi prerade nafte*⁴

Nafta je po kemijskom sastavu pretežito smjesa ugljikovodičnih spojeva, parafina, cikloparafina i aromata. Osim ugljikovodika sadrži također razne metale udjela 0,02% do 0,03%, dušikove spojeve čiji udjeli variraju od 0,02% do 1,5 %, kisikove spojeve s udjelom manjim od 2% te sumporove spojeve 0,1% do 2% (moguće i do 7%).

Jedan od glavnih uzroka globalnog onečišćenja su upravo komponente koje sadrže sumpor, a nastaju preradom nafte i njezinim konačnim izgaranjem. Nastali nusprodukti, sumporovi oksidi, u doticaju s vlagom u zraku stvaraju sumporovu kiselinu koja je glavni uzročnik kiselih kiša koje uzrokuju porast kiselosti tla i destrukciju građevnog i ostalog materijala. Osim što uzrokuju kisele kiše, plinovi koji se nađu u atmosferi, ostaju tu duže vrijeme i mogu se prenositi zračnim masama, što ne uzrokuje samo lokalne već i globalne probleme. Stoga su zadnja tri desetljeća obilježena promjenama po pitanju dopuštene razine sumpora u nafti.⁵ Kako bi se onečišćenje smanjilo te kako bi se provodila bolja kontrola kvalitete zraka, u devedesetim godinama prošlog stoljeća razina sumpora je ekološkim propisima u SAD-u reducirana s 2000 ppm na 500 ppm, zatim je uslijedilo smanjenje 2000. godine na 350 ppm, 2005. na 50 ppm te u konačnici 2006. godine na 15 ppm. Jedna od članica Europske unije, Njemačka, već je 2003. godine razinu sumpora smanjila na 10 ppm. Pet godina kasnije


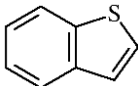
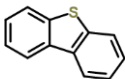
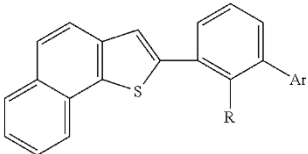
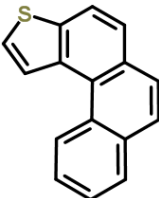
jednako su postupile i ostale članice Europske unije zajedno s Japanom. Trend uvođenja niske razine sumpora u proizvodnju nafte kroz iduće desetljeće zahvatit će i ostale države.⁶



Slika 3. Trend reduciranja sumpora u nafti kod cestovnih transportnih vozila

Glavne komponente organskih sumporovih spojeva u frakcijama su tioli, sulfidi, disulfidi, tiofeni, benzotiofeni, dibenzotiofeni, naftobenzotiofeni, benzonaftotiofeni te njihovi alkilirani derivati (tablica 1.).⁷

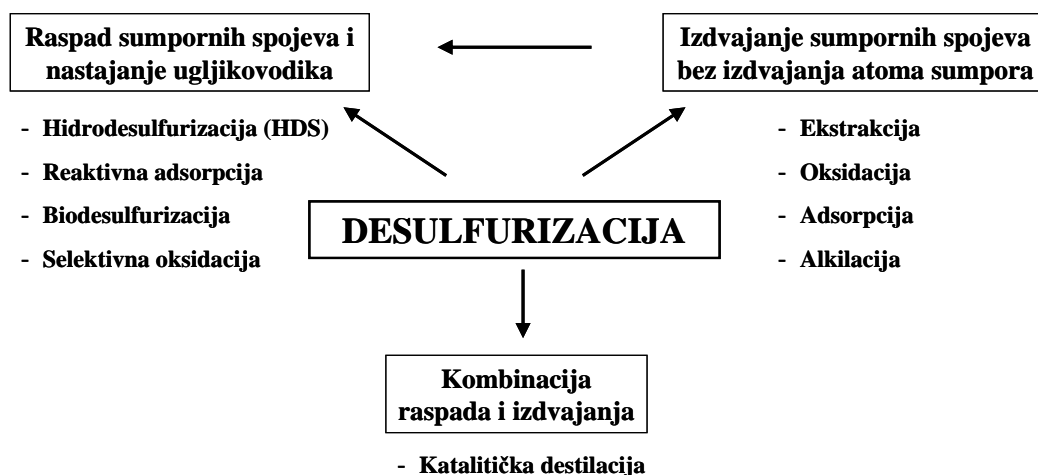
Tablica 1. *Strukturne formule glavnih OSC spojeva*⁷

tiol	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{S} \\ \\ \text{H} \end{array}$
Sulfidi	$\text{R}-\text{S}-\text{R}'$
disulfidi	$\text{R}-\text{S}-\text{S}-\text{R}'$
Tiofeni	
Benzotiofeni	
Dibenzotiofeni	
Naftobenzotiofeni	
Benzonaftotiofeni	

Spojevi sumpora u nafti predstavljaju veliki problem - od samog onečišćenja nafte i troškova rafinerijskih postupaka do nastajanja nepoželjnih i okolišno neprihvatljivih produkata sagorijevanja goriva. Stoga novi propisi o zaštiti okoliša zahtijevaju vrlo niske razine sumpora u gorivu, što je prihvatljivo po pitanju okoliša, a suvremenoj naftno-prerađivačkoj industriji predstavlja velike ekonomske zahtjeve i tehnološke izazove.⁸⁻¹²

1.1 Desulfurizacija

Sumporovi spojevi nisu poželjni, ne samo zbog štetnih ekoloških posljedica već i zbog toga što su katalitički otrovi i vrlo korozivni u procesima prerade nafte. Zbog toga se raznim postupcima desulfurizacije uklanjaju iz goriva.



Slika 4. Klasifikacija procesa desulfurizacije prema načinu uklanjanja organskih sumporovih spojeva tijekom desulfurizacije⁹

Kategorizacija procesa ovisi o reakcijskom putu OSC-a u procesu desulfurizacije, uloji vodika te samoj prirodi procesa glede kemijskih i fizikalnih karakteristika. Proces se može podijeliti u tri skupine, ovisno o načinu uklanjanja sumporovih spojeva:

1. ako spojevi mijenjaju oblik, te ako dolazi do kemijske reakcije
2. ako se izdvajaju iz naftnih frakcija bez razgradnje
3. ako se u istom procesu izdvajaju, a zatim mijenjaju oblik (slika 4.)

U procesima kod kojih dolazi do kemijske reakcije plinoviti ili kruti sumporovi produkti su stvoreni te se ugljikovodični dio obnavlja i ostaje u frakcijama nafte. Tipični i najpoznatiji proces koji spada u ovu grupu je konvencionalna hidrodesulfurizacija. Osim HDS-a u ovu skupinu također spadaju reaktivna adsorpcija, biodesulfurizacija te selektivna oksidacija. U grupu procesa kod kojih sumporovi spojevi iz naftnih frakcija izlaze nepromijenjeni ubrajaju se ekstrakcija, oksidacija, adsorpcija i alkilacija. Kod ove skupine procesa OSC-a spojevi se jednostavno izdvajaju iz naftnih frakcija. Pojedini procesi ove skupine imaju sposobnost pretvorbe komponenta OSC-a u neke druge spojeve koji se lakše izdvajaju iz naftnih frakcija. U treću skupinu procesa gdje se sumporovi spojevi izdvajaju, a zatim mijenjaju oblik spada katalitička destilacija. Upravo se ona pokazuje obećavajućom metodom za postizanje ultra

niske razine sumpora (engl. *Ultra low sulphur diesel*, ULSD), odnosno dizelskog goriva s vrlo niskom razinom sumporovih spojeva. OSC komponente su izdvojene iz frakcijskih tokova te se istovremeno razgrađuju u jednoj od reaktorskih jedinica.

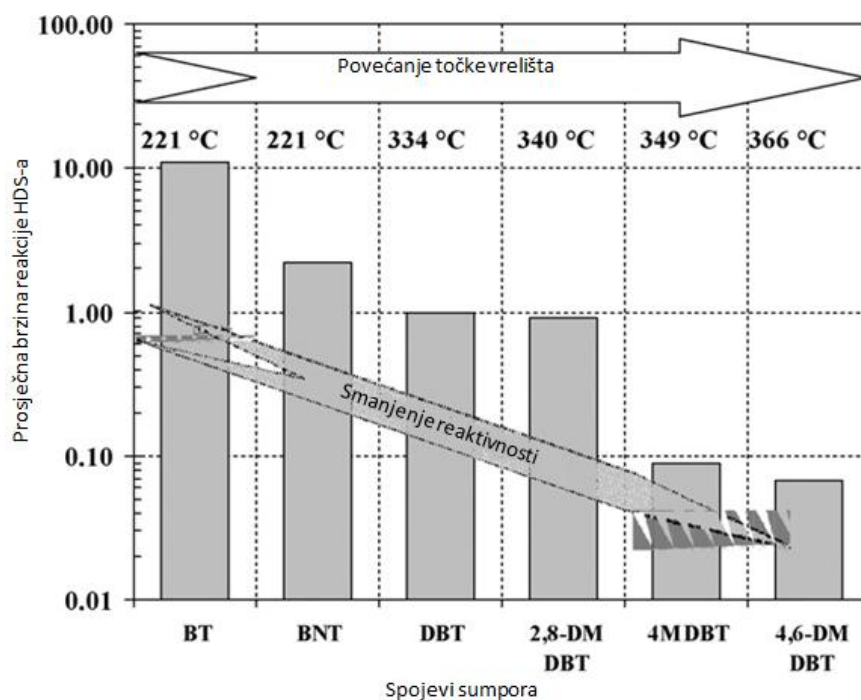
Kao što je navedeno, procesi desulfurizacije mogu se također podijeliti s obzirom na to jesu li temeljeni na HDS-u ili nisu. Procesi temeljeni na HDS-u za razgradnju sumpora koriste vodik, a procesi neutemeljeni na HDS-u ne zahtijevaju vodik.⁹

1.1.1 Hidrodesulfurizacija (HDS)

Osnovne karakteristike provođenja procesa katalitičke hidrodesulfurizacije nafte su povišena temperatura i parcijalni tlak vodika pri kojima se OSC prevode u sumporovodične i ugljikovodične spojeve. Prilikom odabira katalizatora za provedbu ovakve vrste procesa nužno je uzeti u obzir sljedeća svojstva:

- razinu desulfurizacije
- reakcijske uvjete
- svojstva i količinu sumpora prisutnu u frakcijama
- aktivnost i selektivnost koje ovise o vrsti odabranog katalizatora
- svojstva i karakteristike reaktora

Najčešće upotrebljavani katalizatori su molibden sulfid uz dodatak nikla ili kobalta kao promotorima na poroznom aluminijskom oksidu, Co-Mo/ Al_2O_3 , Ni-Mo/ Al_2O_3 , uz različite modifikacije dodatkom aditiva. Komponente OSC-a nalazimo gotovo u svim frakcijama nafte, a frakcije višeg vrelišta sadrže više sumporovih spojeva i njihovih komponenti veće molekulske mase. Reaktivnost sumporovih spojeva organskog porijekla u nafti je različita, a ovisi o strukturi spojeva i o poziciji sumpora u molekulama. Frakcije nižeg vrelišta sadrže alifatske spojeve OSC-a, u koje se ubrajaju sulfidi, disulfidi te merkaptanti. Nije potrebno provođenje zahtjevnih procesa obrade zato što se oni vrlo jednostavno uklanjaju. U frakcije visokog vrelišta ubrajaju se derivati tiofena i benzotiofena. Zbog svoje složene strukture zaostaju u smjesi.⁹



Slika 5. *Reaktivnost sumporovih spojeva*⁶

Na slici 5. prikazana je ovisnost povećanja točke vrelišta i smanjenja reaktivnosti pojedinih OSC-a procesom hidrodesulfurizacije. Očito je da reaktivnost strukturno složenijih spojeva opada dok se njihova temperatura vrelišta povećava. Reaktivnost OSC-a u procesu hidrodesulfurizacije opada ovim redoslijedom: tiofen > alkilirani tiofen > BT > alkilirani BT > DBT > alkilirani DBT bez supstituenata na poziciji 4 ili 6 > alkilirani DBT s jednim supstituentom na poziciji 4 ili 6 > alkilirani DBT s alkilnim supstituentima na pozicijama 4 i 6.¹³

Duboka desulfurizacija zahtijeva transformaciju svih sumporovih spojeva, što kod hidrodesulfurizacije zahtijeva promjenu reakcijskih uvjeta. Povišenje radne temperature i tlaka za sobom povlači niz promjena, stoga se postavlja pitanje isplativosti ovakve vrste procesa. Suvremena naftna prerađivačka industrija proces HDS-a kombinira s ostalim efikasnijim procesima koji imaju sposobnost uklanjanja strukturno složenijih OSC-a.

1.1.2 Biodesulfurizacija (BDS)

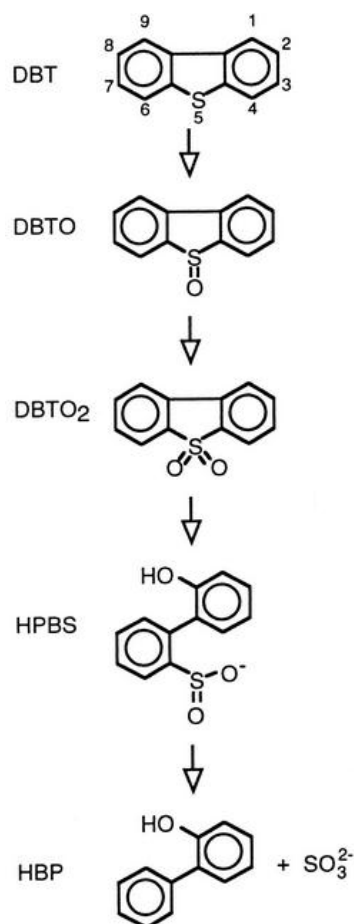
Kako bi se sumpor uklonio iz fosilnog goriva moguće je primijeniti jednu od alternativnih vrsta desulfurizacije - biodesulfurizaciju. Poznato je da enzimima, aminokiselinama i pojedini proteinima osnovna građevna jedinica sumpor, stoga je on neophodan za živući svijet. Stanice bakterije tvorene su od raznih kemijskih elemenata među kojima je i sumpor čiji je udio od 0,5 do 1%, te je upravo iz tog razloga neophodan za rast i aktivnost pojedinih bakterija.¹⁴⁻¹⁵

Neki mikroorganizmi imaju sposobnost razgradnje sumpora iz tiofenskih spojeva, primjerice iz DBT-a, te na taj način smanjiti razinu sumpora u gorivu.

Poznata su dva glavna načina biodesulfurizacija:¹⁶

1. destruktivna biodesulfurizacija
2. posebna oksidacijska biodesulfurizacija

Ovakva vrsta postupka obuhvaća uklanjanje komponenta koje sadrže sumpor iz destilata ili iz frakcije nafte. Frakcija se najprije miješa s vodenom fazom koja sadrži bakterije za uklanjanje sumpora, te ostalim suplementima koji su potrebni bakterijama za rast i razvoj. Ključnu ulogu u imaju enzimi koji se nalaze u bakterijama, oni su odgovorni za oksidaciju sumpora i cijepanje veza između sumpora i ugljika. Nastali produkt, u kojem je sumpor transformiran, naziva se hidroksifenil benzen sulfonat koji se može iskoristiti u proizvodnji tenzida. Većina istraživanja biodesulfurizacijskih postupaka najviše pažnje obraćaju na bakteriju *Rhodococcus sp.*, koja ima sposobnost uklanjanja sumpora iz supstituiranih i nesupstituiranih dibenzotiofena, ali i spojeve sumpora koji sprječavaju kemijsku analizu i nije ih moguće ukloniti hidroobradom kada su reakcijski uvjeti blagi.¹⁷ Osim *Rhodococcus sp.* Pronađeni su i mnogi ostali mikroorganizmi među koje se ubrajaju i *Rhodococcus erythropolis* IGTS 8, *Rhodococcus erythropolis* D-1, *Rhodococcus erythropolis* I-19. Put razgradnje sumpora naziva se "4S" iz razloga što nastaju 4 intermedijara: dibenzotiofen sulfoksid, dibenzotiofen sulfon, hidroksidifenil-benzen sulfonati te sulfiti. Taj reakcijski put (slika 6.) prolazi DBT prilikom desulfurizacije u 2-hidroksidifenil.¹⁸



Slika 6. Prikaz "4S" reakcijskog puta

Poznato je pet koraka koje treba BDS obuhvatiti da bi mogla konkurirati dubokoj HDS:¹⁶

1. proizvodnja aktivnih bakterijskih stanica s visokom specifičnom aktivnošću
2. priprema dvofaznog sustava uljne i vodene faze te biokatalizatora
3. biodesulfurizacija organskih sumporovih spojeva širokog raspona prikladnim brzinama
4. odvajanje frakcije koja je biodesulfurizirana, oporavak biokatalizatora i njegov ponovni povratak u reaktor
5. obrada otpadnih voda

1.1.3 Adsorpcijska desulfurizacija (ADS)

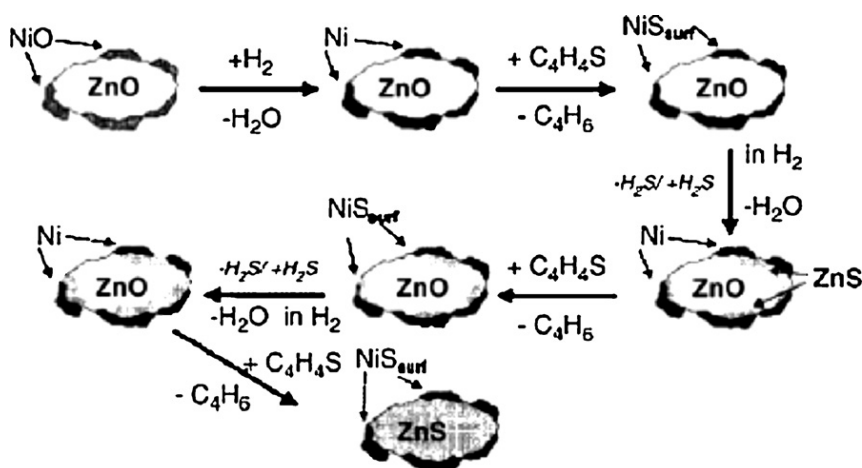
Adsorpcijska desulfurizacija temelji se na sposobnosti adsorpcijskog sredstva da selektivno adsorbira spojeve organskog sumpora iz nafte i njezinih frakcija.

Obzirom kako komponente sumpora reagiraju sa adsorpcijskim sredstvom, ADS može se podijeliti u dvije grupe:

1. adsorpcijska desulfurizacija
2. reaktivna adsorpcijska desulfurizacija

Kod obične adsorpcijske desulfurizacije molekule sumpora koje se nalaze u struji nafte za obradu selektivno se uklanjaju adsorpcijom na krutom adsorbensu, bez ikakvih reakcija ili pretvorbi u druge komponente. Uspješnost ovog postupka krije se u razvoju adsorbensa s visokim adsorpcijskim kapacitetom koji ujedno mora biti selektivan i regenerativan. Song je zajedno sa svojim suradnicima¹⁹ proučavao različite adsorbense temeljene na kompleksima prijelaznih metala, zeolitima, miješanim metalnim oksidima, aktivnom ugljenu itd., za odsumporavanje goriva pri nisko zahtjevnim uvjetima na temelju provedenih studija dokazali su neke adsorbense s visokim adsorpcijskim stupnjem, te je predložen novi integrirani proces koji obuhvaća selektivnu adsorpcijsku desulfurizaciju, obnavljanje sumporovih spojeva te hidrodeshulfurizaciju istih.

Kod provedbe reaktivne adsorpcijske desulfurizacije molekule sumpora transformiraju se u H_2S i ugljikovodike, a H_2S se adsorbira odgovarajući adsorbensom. Najčešće korišteni adsorbensi sadrže prijelazni metal kao katalizator i sorbens. Za dizelsko gorivo temperatura vodika mora biti između 300° i $400^\circ C$, a tlak u rasponu od 1896058 Pa do 3447378 Pa. Istraživane su različite kombinacije adsorbensa i katalizatora kao što su Cu–ZnO, Ni–Al₂O₃, Ni–ZnO, Ni/Al–SiO₂, NiP/SiO₂, Ni–SiO₂. Najboljim se pokazala kombinacija Ni–ZnO sustava jer obje komponente, Ni i ZnO pokazale su da uklanjaju sumporove spojeve. Nikal reagira sa sumporom pod djelovanjem vodika te nastaje NiS, iz kojeg se zatim izlučuje sumpor koji reagira s ZnO, dok se nikal regenerira.



Slika 7. *Mehanizam reaktivne adsorpcijske desulfurizacije*³

Razvoju reaktivne adsorpcijske desulfurizacije pridonijela je i Phillips naftna kompanija, znana kao Conoco-Phillips koja je izumila tehnologiju naziva S-Zorb SRT. Kod ovog procesa u reaktorskom prostoru gorivo je u kontaktu s čvrstim sorbentsom u prisutnosti vodika. Ugljikovodici se desorbiraju dok se sumpor zadržava na adsorpcijskom sredstvu koje se regenerira i ponovno upotrebljava. Zahtjev ovakve vrste procesa su reakcijski uvjeti visokog tlaka i temperature. Visoka sposobnost desulfurizacije s 500 ppm na 5 ppm, ispuštanje znatno manje količine CO₂ i NO_x iz rafinerijskog postrojenja te nastajanje kvalitetnog proizvoda uz niske procesne troškove čine ovaj proces obećavajućim.⁶

1.1.4 Ekstrakcijska desulfurizacija (EDS)

Cilj istraživanja duboke desulfurizacije, koje se posljednjih godina provode, je pronaći efikasnu metodu s niskim operativnim troškovima. Upravo ekstrakcijska desulfurizacija plijeni pažnju mnogih znanstvenika jer proces ne zahtijeva vodik i provodi se pri atmosferskim uvjetima što znatno smanjuje tehnološke troškove. Topljivost sumporovih spojeva i aromata je veća od nearomatskih u odgovarajućim polarnim otapalima, te je upravo ovo temelj ekstrakcije.

1. Ekstrakcija s konvencionalnim otapalima

Kako bi proces bio učinkovit potrebno je podesiti uvjete procesa i izabrati selektivno ekstrakcijsko sredstvo jer je dobro poznato da je ekstrakcijska desulfurizacija temeljena na činjenici da su komponente organskog sumpora više topljive od ugljikovodičnih spojeva. Ako se sumporovi spojevi oksidiraju u sulfone može se povećati njihova selektivnost i polarnost.⁶ Učinkovitost desulfurizacije od 50-80% pokazali su aceton, etanol, polietilen glikol te dušik. Bailes²⁰ je izučavao ekstrakcijsku desulfurizaciju spojeva sumpora i aromatskih ugljikovodika

iz lagane nafte, miješanjem lagane nafte s organskim otapalima kao što su acetonitril, dimetil sulfoksid i tetrametil sulfon na sobnoj temperaturi. Ravnoteža je postignuta za manje od pet minuta, a razdvajanje faza za deset sekundi. Kako bi se uklonila otopljena polarna otapala bilo je neophodno je naknadno ispiranje otapala vodom. Iz navedenog zaključeno je kako je acetonitril pogodan za ekstrakcijsku desulfurizaciju.

2. Ekstrakcija ionskim kapljevinama

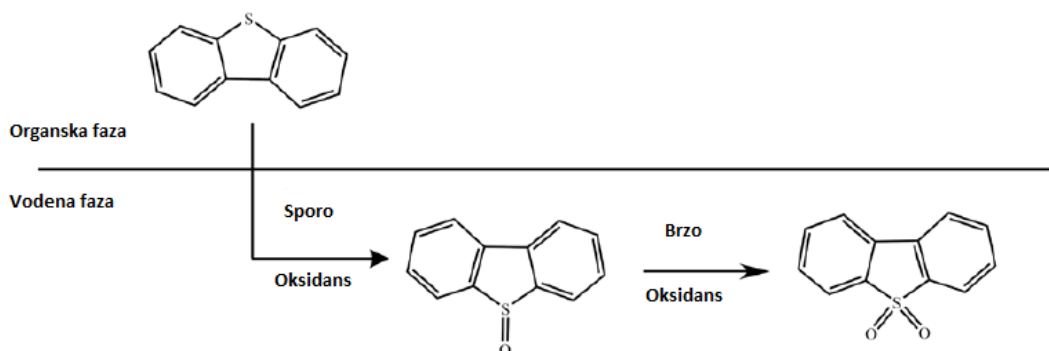
Pod ionskim kapljevinama podrazumijevaju se ionske soli koje se održavaju na temperaturama nižim od 100°C, a mogu biti i na sobnoj temperaturi. Njihovo agregatno stanje se ne mijenja, a tlak para nije moguće mjeriti. Zbog svoje hidrofobne i hidrofilne prirode mogu se raznim modifikatorima sintetizirati u katione, ali i u anione. Stoga su pogodne za ekstrakciju kapljevina-kapljevina te se koriste za izdvajanje metalnih iona, organskih molekula i desulfurizaciju goriva.⁶

1.1.5 Oksidacijska desulfurizacija (ODS)

Proces oksidacijske desulfurizacije smatra se jednim od obećavajućih desulfurizacijskih procesa zbog provedbe procesa pri niskom tlaku i temperaturi i zbog toga što se ne koristi skupi vodik. Također, još jedna pozitivna strana procesa je sposobnost oksidacije razgranatih sumporovih spojeva što predstavlja problem kod ostalih procesa desulfurizacije najviše kod HDS-a. Proces čine dva koraka:

1. Oksidacija
2. Ekstrakcija

Sumporovi spojevi oksidiraju se u polarne spojeve (sulfokside i sulfone) koje se selektivnim otapalom mogu lako ekstrahirati iz lake nafte. Oksidacijska sredstva doniraju atom kisika sumporu koji se nalazi u obliku merkaptanta, sulfida, disulfida ili tiofena kako bi se formirao sulfoksid ili sulfon. Postupak oksidacije prikazan je na slici 8. pri čemu se vidi da reakcija oksidacije se provodi između dvije faze (organske i vodene faze) te da oksidacija DBT-a u DBT sulfoksid odvija se sporo dok se reakcija oksidacije u DBT sulfon odvija brzo. Ovaj nedostatak nadomješten je uporabom ultrazvuka, pri čemu i dalje postoje 2 faze ali je uljna faza raspršena u mjehurićima i odvija se mikromiješanje u heterogenom sustavu



Slika 8. Oksidacija OSC-a¹⁶

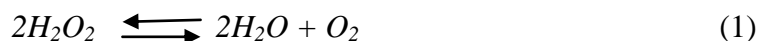
Nakon provedbe procesa oksidacije u lakoj nafti. Kako bi se uklonio ostatak oksidacijskog sredstva potrebno je laganu naftu isprati i ekstrahirati. Ekstrakcija oksidiranih komponenti provodi se otapalom koje je vrlo selektivno i nemiješivo zbog relativne polarnosti oksidiranih spojeva. Dekantiranjem odvojeni sumporovi su oksidirani sumporovi spojevi i otapalo, a nafta je isprana vodom kako bi se uklonili ostaci otopljenog ekstrakcijskog otapala, a u istu svrhu mogu se provoditi i apsorpcija na silikagelu ili aluminiju. Nastali sulfoni oksidacijom nisu samo odvojeni u vodenoj fazi nego i tvore netopljivi talog i ostaju u laganoj nafti. Kako bi proces oksidacije bio uspješan potrebno je odabrati odgovarajuće oksidacijsko sredstvo. U suvremenim procesima oksidacijske desulfurizacije najveću primjenu imaju vodikov peroksid (H_2O_2) i t-butil hidroperoksid (TBHP).¹⁶

1.1.6 Uloga i odabir oksidansa

Ključnu ulogu u oksidacijskoj desulfurizaciji ima oksidacijsko sredstvo, bez njega nije moguća oksidacija organskih sumporovih spojeva u sulfokside i sulfone. Kako je polarnost novonastalih oksidiranih spojeva veća od ugljikovodičnih spojeva moguće ih je izdvojiti postupcima ekstrakcije ili adsorpcije. Istraživana i upotrebljavana su mnoga sredstva poput koncentrirane dušične kiseline, organskih hidroperoksida, peroksi kiselina, vodikova peroksida, ozona i kisika. Težnja suvremene industrije prema zaštiti okoliša usmjerena je i na uporabu "zelenih" oksidansa koji nisu štetni okolišu, selektivni su i ekonomski isplativi.

1.1.6.1 Vodikov peroksid H_2O_2

Smatra se jednim od najboljih oksidacijskih sredstava iz razloga što po jedinici mase ima najveći udio aktivnog kisika, koji je ključan za oksidaciju te istovremeno kao produkt daje samo vodu.



Vodikov peroksid je kemikalija blijedo plave boje, iako mu je gustoća veća od gustoće vode, miješanjem s vodom čini bezbojnu otopinu. Suvremena industrija koristi ga kao oksidacijsko sredstvo, dezificijens te kao gorivo. Vodikov peroksid volumnog udjela 27.5% ili manje vrlo je stabilan i siguran za skladištenje, dok je onaj volumnog udjela 35% i više vrlo nestabilan i samozapaljiv. Iz tog razloga najčešću primjenu pronalazi 30%-tni vodikov peroksid. Osim toga, čisti vodikov peroksid ima visoki udio aktivnog kisika u iznosu od približno 47,1%. ²¹ Meng je zajedno sa svojim suradnicima eksperimentalno dokazao kako najveću uspješnost desulfurizacije u ODS procesu pokazuje 30%-tna vodena otopina vodikova peroksida. Ovisnost koncentracije vodikova peroksida i uspješnosti desulfurizacije prikazan je na slici 9.



Slika 9. Utjecaj različitih koncentracija na desulfurizaciju²¹

1.1.6.2 Anioni superoksida

Slobodan radikal O_2^- s jednim nesparenim elektronom predstavnik je ove skupine. Mnoge vrste superoksida pokazuju stabilnost pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku te u odsutnosti vode. U doticaju s vodom reakcija se odvija na sljedeći način:



Superoksidima u čvrstom agregatnom stanju smatraju se metalni superoksidi ili organske komponente koje tvore ih poput tetraalkil-amonij superoksid. Zbog elektropozitivnosti alkalni metali s većom atomskom masom daju stabilnije superoksidge. Primjerice superoksid kalija ima udio aktivnog kisika veći od 45% što se smatra više nego dovoljnim za oksidaciju te se zajedno s vodikovim peroksidom i hidroksiradikalima anion superoksida ubraja u najvažnije vrste reaktivnog kisika.

Primjer reakcije oksidacija disulfida anionom superoksida:²¹



1.1.6.3 Organski hidroperoksidi

Predstavnik ove skupine oksidacijskih sredstava je t-butil hidroperoksid (TBHP), kojeg karakterizira topljivost u gorivu stoga je primjenjiv za jednofazne ODS procese. Njegovi glavni nedostaci su visoka cijena, to što zahtijeva obradu nusproizvoda koji nastaje, niski udio aktivnog kisika po jedinici mase te visoka cijena transporta ove kemikalije. Iako je bolje oksidacijsko sredstvo od vodikova peroksida zbog svoje topljivosti u gorivu mnogobrojni nedostaci sprječavaju njegovu primjenu. Oksidacija spojevima ove skupine zahtijeva katalizatore čija su aktivna središta prijelazni metali s visokim oksidacijskim stanjem, primjerice: Mo (IV), Ti (IV), V (V), W (IV) što dodatno poskupljuje ovaj odabir oksidacijskog sredstva.¹⁶

Iako su provedena razna istraživanja oksidacijske desulfurizacije sa različitim kombinacijama oksidansa i katalizatora, nedovoljna učinkovitost oksidacijske desulfurizacije zahtijeva razvoj i istraživanje novih postupaka. Proces ultrazvukom potpomognute oksidacijske desulfurizacije je nastavak procesa oksidacijske desulfurizacije pri kojem se postiže veća učinkovitost procesa u kraćem vremenu.

1.2 UAOD

1.2.1 Proces UAOD

Procesom ultrazvukom potpomognute oksidacijske desulfurizacije (UAOD) postignut je napredak procesa oksidacijske desulfurizacije s 95%-tnom učinkovitošću oksidacije OSC-a u kratkom vremenskom roku, pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku što je ustanovio Wan sa svojim suradnicima.²² U UAOD procesu koriste se isti oksidansi kao i u ODS procesu od kojih vodikov peroksid je najčešći (oksidacijska sredstva su opisana u prethodnom potpoglavlju 1.1.6.). Za razliku od ODS procesa među ostalim ključ uspješnosti procesa je kombinacija oksidacijskog sredstva i određene kiseline kao katalizatora, sredstva za međufazni prijenos, odnosno površinski aktivne tvari te snage i frekvencije ultrazvuka. Djelovanjem ultrazvuka vodikov peroksid raspada se na hidroksi radikale koji su značajno reaktivniji te samim time jači oksidansi od vodikova peroksida. Sam UAOD proces ne može proizvesti gorivo s vrlo niskom razinom sumpora (ULDS), stoga su rađene modifikacije

procesa, najčešće upotrebom ionskih kapljevina moguće je povećati učinkovitosti desulfurizacije na 98%. Nadalje kao i kod ODS procesa UAOD iziskuju velike količine 30%-tnog vodikovog peroksida i znatnu količinu električne energije što predstavlja nedostatak procesa.

1.2.1 Ultrazvuk

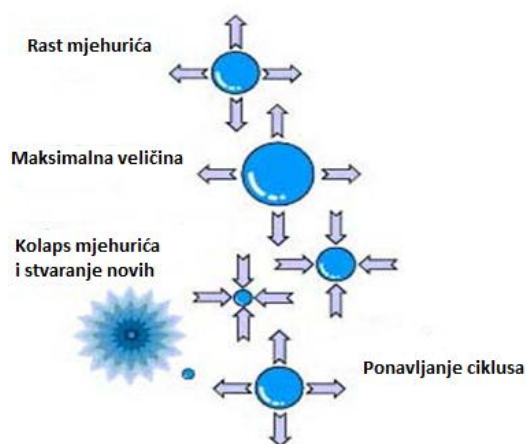
Ultrazvuk je zvuk frekvencije između 15Hz i 20kHz, a moguće ga je čuti ljudskim uhom. Njegova suvremena primjena je svestrana u industriji, od kemijskih sinteza, procesa u ekoinženjerstvu do medicinskih postupaka. Frekvencija je obrnuto proporcionalna izlaznoj snazi ultrazvuka. Obzirom na snagu razlikujemo ultrazvuk niske, srednje i visoke snage. Izlazna niska snaga ima frekvenciju veću od 1MHz što se ne smatra razarajućim ultrazvukom. Ultrazvuk visoke izlazne snage i frekvencije u rasponu od 20kHz do 100kHz mijenja medij kroz koji prolazi te se najčešće koristi u procesima oksidacijske desulfurizacije, emulzifikacije i miješanja.

Ultrazvuk samim svojim djelovanjem uzrokuje dva fenomena:

- Kavitaciju
- Sonoluminiscenciju

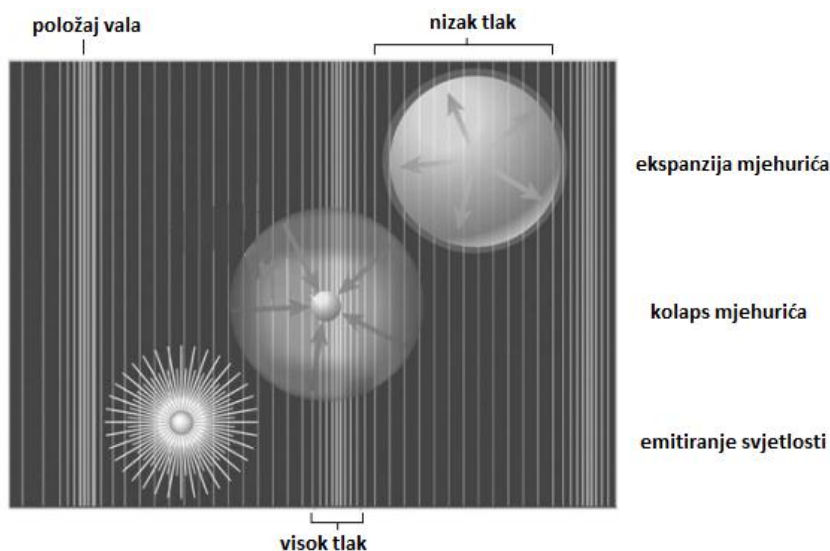
Akustična kavitacija uzrok je stvaranja fine emulzije između vodene i organske faze. Kod kavitacije izražena su akustična polja izrazito niske energije u malim volumenima što rezultira relativno visoke gustoće energije u cijelom volumenu. Pojava se interpretira pulsiranjem, oscilacijom, rastom, cijepanjem i drugim kretanjima mjehurića tijekom redukcije, a posljedica ovih mehanizama je povećanje tlaka u tekućini. Kada nastali negativni tlak ultrazvučnog vala prijeđe Van der Waasove sile molekula u tekućini dolazi do formiranja kavitacijskih mjehurića. Kavitacijski mjehurići nastoje dostignuti rezonantnu veličinu, kod koje je rezonantna frekvencija mjehurića jednaka frekvenciji ultrazvučnog polja, absorbiraju energiju iz ultrazvučnog polja i eksplodira. Nastaje udarni val koji se radijalno prostire kroz medij. Upravo je ovo glavni razlog zbog čega su kemijski efekti ultrazvuka primijećeni samo u tekuće-plinovitim, tekuće-tekuće i čvrsto-tekućim sustavima. Učinak kavitacije na reakcijski sustav može biti fizički i kemijski. Fizički učinak moguće je vidjeti golim okom prilikom stvaranja emulzije, a podrazumijeva stvaranje intenzivne lokalne konvekcije u mediju te se na taj način omogućava bolji prijenos tvari u sustavu. Što se tiče kemijskog učinka, u mjehuriću nakupljaju se reaktivni radikali, te u trenutku kada temperatura i tlak dosegnu maksimum

dolazi do kolapsa mjehurića. Taj učinak odgovoran je za ubrzavanje kemijske reakcije zbog radikala koji se otpuštaju medij nakon kolapsa mjehurića.²¹



Slika 10. Shematski prikaz kavitacije²³

Drugi fenomen sonoluminiscencije karakteristična je kada se ultrazvuk koristi u tekućem mediju. Prilikom raspada mjehura uzrokovanih kavitacijom dolazi do emisije svjetlosti što ukazuje na visoke temperature. Prikaz fenomena vidljiv je na slici 11.



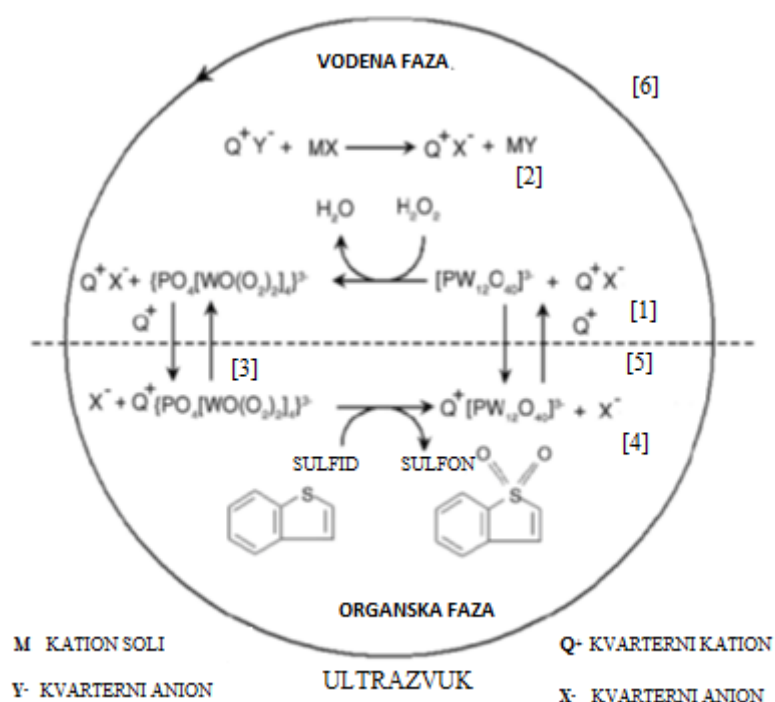
Slika 11. Fenomen sonoluminiscencije²³

Kod oksidacijske desulfurizacije najveći nedostatak procesa je dugačko vrijeme reakcije zbog sporog prijenosa tvari između dviju faza. Zbog emulzifikacije i visokih tlakova i temperatura koji se stvaraju djelovanjem ultrazvuka povećava se kontakt između faza. Kombinacija lokalno povišenih temperatura i tlaka kao posljedica kolapsa kavitacijskih mjehurića,

ultrazvuk značajno djeluje na reakciju, posebice u višefaznim sustavima poput UAOD procesa s vodikovim peroksidom.²⁴

1.2.2 Mehanizam

Predloženi konceptualni model UAOD je prikazan na slici 12., a između ostalih razvijen je na temelju istraživanja Mei et al i prihvaćen je zbog uporabe sličnih kemikalija. Procesom oksidacije složeni organski sumporovi spojevi uz polioksometalate kao katalizator, vodikov peroksid kao oksidans i kvarternih amonijevih soli kao površinski aktivnog spoja prelaze u oksidirane komponente koje se naknadno uklanjaju pomoću selektivne adsorpcije ili ekstrakcije.



Slika 12. Mehanizam UAOD

Mehanizam je moguće opisati u 6 koraka:

- (1) polioksometalati $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ uz suvišak vodikova peroksida prelaze u poliperoksimetalate $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$
- (2) reakcija supstitucije aniona kvarterne amonijeve soli,
- (3) reakcija kvarternih amonijevih soli s poliperoksimetalatom pri čemu nastaje peroksimetalat kompleks koji prelazi u organsku fazu,
- (4) oksidacija organskih spojeva sumpora do odgovarajućih sulfona s visokim stupnjem učinkovitosti i selektivnosti od strane peroksimetalat kompleksa,

(5) redukcija perokso-metalat kompleksa do polioksometalata i povratak kvarterne amonijeve soli u vodenu fazu,

(6) korištenje ultrazvuka kako bi se ubrzala reakcija oksidacije i povećala učinkovitost.²²

1.2.3 Uloga i odabir kiseline kao katalizatora

Oksidacijska desulfurizacija po pitanju katalizatora dijeli se na kataliziranu i nekataliziranu. Loše strane nekatalizirane oksidacije su zahtjevi za visoke temperature do 200°C i visokog tlaka. Katalizirane reakcije pogodnije su jer zahtijevaju blage reakcijske uvjete s temperaturom od 25°C do 100°C. Najkorišteniji katalizatori ove skupine su polioksometalatne kiseline i karboksilne kiseline, a ubrajaju se i aldehidi te katalizatori s prijelaznim metalom.²⁵

1.2.3.1 Karboksilne kiseline

U skupini karboksilnih kiselina koje imaju ulogu katalizatora u UAOD ubrajaju se octena i mravlja kiselina, kao najčešće upotrebljavane. Kao i kod polioksometalata u prethodno opisanom mehanizmu, karboksilne kiseline i vodikov peroksid tvore perkiseline ili peroksi kiseline *in situ* koji su jači oksidansi.²⁶ Iz literature poznato je da su peroksi kiseline najčešća oksidacijska sredstva korištena za selektivnu oksidacijsku desulfurizaciju.²⁷

1.2.3.2 Polioksometalatne kiseline

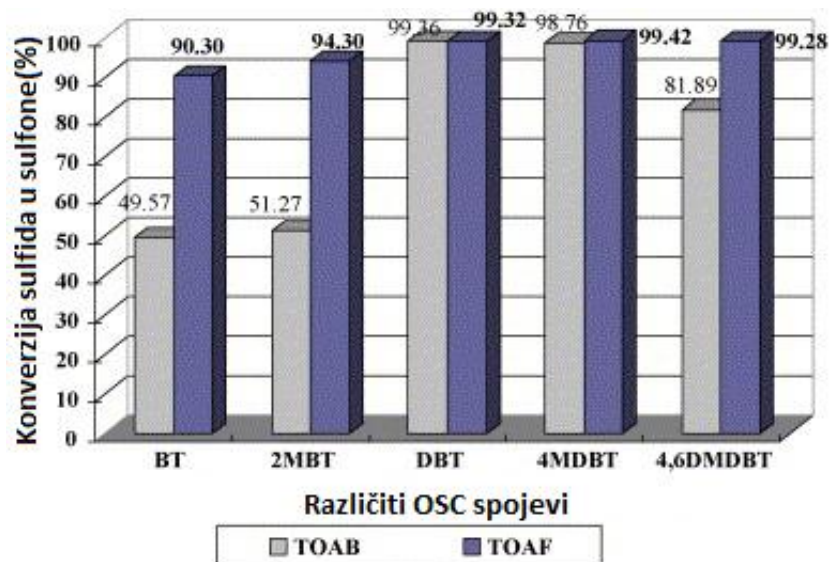
Anioni polioksometalata reverzibilnom redoks reakcijom mogu prenijeti kisik iz neoksidiranog spoja u željeni oksidirani selektivnom oksidacijom²⁸ primjerice, perokso-polioksometalat može biti formiran interakcijom između polioksometalatnog aniona i vodikova peroksida. Aktivni novonastali kompleks perokso-polioksometalat može se prenijeti u organsku fazu pomoću površinski aktivne tvari. Polioksometalati su relativno termički stabilniji spojevi naspram ostalih katalizatora prijelaznih metala što je poželjno jer se reakcija odvija pri blago povišenoj temperaturi. Osim toga, polioksometalatne kiseline imaju vrlo visoku Brønsted kiselost. Brønstedov red kiselosti nekih polioksometalatnih kiselina: $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_4\text{PVW}_{11}\text{O}_{40} > \text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$.⁻²¹

1.2.4 Uloga i odabir površinski aktivne tvari

U sustavima s više faza, posebice kod onih koje se ne miješaju međusobno, površinski aktivne tvari (PAT) imaju značajnu ulogu. Smanjenje međufazne površine povećava vjerojatnost kontakta reaktanata, čime se brzina kemijske reakcije povećava, a to podrazumijeva

povećanje produktivnosti, poboljšanje kvalitete i smanjenje troškova. Najčešća upotreba PAT je između organske i anorganske, odnosno uljne i vodene faze.

Najčešće korištene površinski aktivne tvari u procesu UAOD su: tetraoktil amonijev bromid (TOAB) i tetraoktil amonijev fluorid (TOAF).²¹ Na slici 13. prikazana je usporedba efikasnosti TOAB i TOAF. Vidljivo je kako za većinu OSC-a TOAF pokazuje bolju oksidacijsku učinkovitost. Literaturno je pokazano kako kvarterne amonijeve soli s duljim ugljikovodičnim lancem i manjim anionom imaju bolju efikasnost prilikom prijenosa metala u organsku fazu. Osim duljine lanca bitnu ulogu ima i koeficijent elektronegativnosti, koji govori kako elektronegativniji elementi u PAT pokazuju bolju konverziju sulfida u sulfone ($F^- > Cl^- > Br^- > I^-$).²²



Slika 13. Usporedba TOAB i TOAF za proces desulfurizacije²²

1.2.1 Ekstrakcija kapljevina-kapljevina

Kao što je već navedeno nekim procesima desulfurizacije neophodni tretmani naknadne obrade su separacijski procesi ekstrakcije ili adsorpcije. Proces ekstrakcija kapljevina-kapljevina provodi se kontaktiranjem s određenim nemiješivim sekundarnim otapalom, a razdvajanje smjese temelji se na nejednolikoj raspodjeli komponenti. Otopljene komponente koje se separiraju prelaze iz jednog otapala u drugo, odnosno iz primarnog u sekundarno. Kako bi učinkovitost procesa bila što veća potrebno je osigurati dobro miješanje, prijenos tvari te na samom kraju omogućiti uspješnu separaciju faza. Miješanjem faza osigurava se povećanje međufazne površine koja predstavlja ključnu ulogu za prijenos tvari iz jedne faze u

drugu. Jedna faza predstavlja kontinuiranu fazu, a druga se dispergira u sitne kapljice. Stupnjem separacije određuje se efikasnost postupka, odnosno koliki udio komponenti je razdvojen između faza. Na kraju procese nastaju ekstraktna (selektivno otapalo obogaćeno otopljenom komponentom) i rafinantna faza (faza koju je potrebno pročititi).

Svojstva otapala koja utječu na uspješnost ekstrakcije:

Selektivnost	<ul style="list-style-type: none"> • omjer koncentracija otopljene komponente u ekstraktnoj i rafinatnoj fazi • mjera efikasnosti separacije, mora biti veća od 1
Mogućnost regeneracije	<ul style="list-style-type: none"> • najčešći postupak regeneracije-destilacija • smanjenje troškova regeneracije relativna hlapivost mora biti velika, a latentna toplota isparavanja što manja
Koeficijent raspodjele	<ul style="list-style-type: none"> • koeficijent raspodjele za otopljenu komponentu mora biti velik, kako se ne bi trošile velike količine otapala
Topljivost otapala	<ul style="list-style-type: none"> • primarno i sekundarno otapalo međusobno netopljivi
Gustoća	<ul style="list-style-type: none"> • poželjna što veća razlika gustoće faza zbog lakšeg odvajanja
Međufazna površina	<ul style="list-style-type: none"> • velika međufazna napetost- pogoduje koalescenciji kapljica
Viskoznost	<ul style="list-style-type: none"> • mala viskoznost-bolji prijenos tvari
Toksičnost	<ul style="list-style-type: none"> • štetno za ljude i okoliš

1.2.1.1 Odabir otapala

Uloga otapala u kemijskim procesima je svestrana; otapanje reaktanta, u procesima ekstrakcije, u svrhu ispiranja produkata, za utjecanje na kemijsku reaktivnost, za odvajanje smjese, za čišćenje aparature itd. Otapala su pretežno organskog podrijetla, iz tog razloga u industriji nastoji se smanjiti njihova uporaba zbog štetnog djelovanja na ljudsko zdravlje i na okoliš. Najčešća njihova neželjena svojstva su zapaljivost i eksplozivnost, iz tog razloga zahtijevaju oprezno rukovanje, transport i skladištenje. U slučaju akcidentnih situacija ispuštanja ovakve vrste kemijskih spojeva u okoliš, nastale posljedice mogu biti globalnih razmjera jer uzrokuju zagađenje zraka, oštećenje ozonskog omotača, nastanak fotokemijskog smoga te globalno zatopljenje. Suvremena kemijska industrija nastoji pronaći alternativna otapala koja su prihvatljivija za okoliš, tzv. 'zelena' otapala. Primjerice diklormetan se može zamijeniti etil acetatom ili t-butil metil eterom (MTBE). Dipolarna aprotična grupa otapala (dimetilformamid, N-metilpirolidinon) je jedina grupa nepoželjnih otapala koja nema prikladnu zamjenu zbog svojih jedinstvenih svojstva otapanja.²⁹

1.2.1.2 Iskorištenje procesa ekstrakcije kapljevina-kapljevina

Polarnost otapala mora biti dovoljno velika kako bi ekstrakcija bila uspješno provedena. Topljivost i međudjelovanje otopljene tvari i otapala utvrđuje se iz Hildebrandova parametra topljivosti (δ) (Tablica 2.) te se iz njega može zaključiti koje otapalo odgovara pojedinoj tvari. Kapljevine čija je vrijednost δ viša od 22 uspješno uklanjaju sumporove spojeve.

Tablica 2. Hildebrandov parametar topljivosti za neka otapala³⁰

Otapalo	Hildebrand-ov parametar (δ)
<i>Aceton</i>	19,7
<i>Butil Cellosolve*</i>	20,2
<i>Ugljikov disulfid</i>	20,5
<i>Piridin</i>	21,7
<i>Cellosolve*</i>	21,9
<i>DMF</i>	24,7
<i>n-Propanol</i>	24,9
<i>Etanol</i>	26,2
<i>DMSO</i>	26,4
<i>n-Butil alkohol</i>	28,7
<i>Metanol</i>	29,7
<i>Propilen glikol</i>	30,7
<i>Etilen glikol</i>	34,9
<i>Glicerol</i>	36,2
<i>Voda</i>	48,0

* zaštićeni naziv tvrtke *Dow Chemical Company*³¹

Osim polarnosti potrebno je uzeti u obzir temperaturu vrelišta, temperaturu ledišta, površinsku napetost, mogućnost regeneracije te ekonomsku isplativost otapala kako bi se odabralo valjano otapalo za separaciju.³⁰

1.2.1 Kinetika procesa UAOD

Kinetika reakcije može biti jedan od vrsnih parametara koji objašnjavaju oksidaciju DBT-a. Proces oksidacije modelne otopine dizelskog goriva sastoji se od više reakcija. Oksidacija DBT-a i raspad vodikova peroksida dvije su reakcije koje međusobno utječu jedna na drugu. Iz provedenih eksperimenata i istraživanja (W.Zhu et al) donesen je zaključak o redu reakcija, raspad vodikova peroksida pripada nultom redu, a oksidacija DBT-a pseudo-prvom redu reakcije.³²



$$r_A = r_B = k [A][B] \quad (5)$$

Vodikov peroksid se dodaje u velikom suvišku, stoga je promjena njegove koncentracije neznatna te se može zanemariti

$$r_B = k' [B] \quad (6)$$

Reakcija oksidacije zbiva se u kotlastom reaktoru i smatra se da nema promjene volumena. Na temelju toga dolazi se do empirijske formule za brzinu reakcije koja glasi:

$$-\frac{d[C_{DBT}]}{dt} = k [C_{DBT}] \quad (7)$$

gdje je C_{DBT} koncentracija dibenzotiofena, t vrijeme reakcije i k konstanta brzine, C_0 početna koncentracija DBT-a, C_t koncentracija DBT-a u vremenu t .

Integriranjem i uvrštenjem granica sustava $t=0$, $C_{DBT}=C_0$ i $t=t$, $C_{DBT}=C_t$:

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = kt \quad (8)$$

Uvrštenjem podataka u jednadžbu dolazi se do rješenja da je odnos $\ln(C_0/C_t)$ i t linearan te se time potvrđuje pretpostavka o redu reakcije.³³

Općenito se ovisnost brzine reakcije o temperaturi može izraziti uz pomoć Arrheniusove jednadžbe :

$$k' = A_r * e^{-E_a/RT} \quad (9)$$

gdje je A_r značajka frekvencije, E_a energija aktivacije u kJ/mol, R opća plinska konstanta (8,314 kJ/mol K), T temperatura reakcije (K).

Odnosno, eksperimentalno se oba parametra u Arrheniusovom izrazu određuju izračunavanjem konstante brzine k kod više različitih temperatura. Logaritmiranjem izraza (9) dobije se:

$$\ln k' = \ln A_r - \frac{E_a}{RT} \quad (10)$$

te se grafičkim prikazom određuje da li je zavisnost $\ln k$ o $1/T$ linearna. Jednadžba pravca omogućuje izračun parametara A_r i E_a .³⁴

2 EKSPERIMENTALNI DIO

U ovom radu proučavan je utjecaj temperature, vremena reakcije, ultrazvučne amplitude i omjera oksidansa i katalizatora na proces oksidacijske desulfurizacije modelne otopine dizelskog goriva u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfolvolframova kiselina.

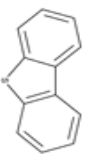



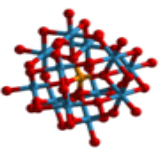
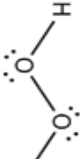

2.1 Materijali

Modelna otopina dizelskog goriva korištena u eksperimentalnom dijelu kao sumpornu komponentu sadrži dibenzotiofen (DBT) s prosječnim udjelom do 3%. Dibenzotiofen, koji se nalazi u krutom agregatnom stanju potrebno je otopiti u smjesi otapala n-heptana, n-dodekana i n-heksadekana.

Dodekafosfolvolframova kiselina korištena je kao katalizator, a H_2O_2 kao oksidacijsko sredstvo komponenti organskog sumpora u sulfone.

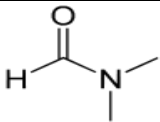
Površinski aktivna tvar korištena u eksperimentu je tertaoktil amonijev bromid molekulske formule $[CH_3(CH_2)_7]_4NBr$ (TOAB).

Tablica 3. Tehnički podaci korištenih kemikalija za oksidaciju

KEMIKALIJE	PROIZVODAČ	MOLEKULSKA FORMULA	STRUKTURNA FORMULA	RELATIVNA MOLEKULSKA MASA, g mol ⁻¹	GUSTOĆA, g cm ⁻³	TEMPERATURA VRELIŠTA, °C	ČISTOĆA, %
DBT	Acros	C ₁₂ H ₈ S		184,26	1,252	232-333	98
n-heptan	Lachner	C ₇ H ₁₆		100,21	0,68	98,4	99,2
n-dodekan	Sigma-aldrich	C ₁₂ H ₂₆		170,34	0,75	216,2	99
n-heksadekan	Acros	C ₁₆ H ₃₄		226,44	0,773	287	99
Dodekafosfovolfamova kiselina	Kenika	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀		2880,17	0,960	95	99
Vodikov peroksid	Gram-mol	H ₂ O ₂		34,0147	1,135	150,2	30
TOAB	Sigma-aldrich	[CH ₃ (CH ₂) ₇] ₄ NBr		546,79	0,812	95-98	98

Proces ekstrakcije proveden je nakon oksidacije kako bi se uklonili sumporni spojevi iz reakcijskog sustava. U tablici 4. prikazani su tehnički podaci dimetilformamida koji se koristio u postupku ekstrakcije.

Tablica 4. *Tehnički podaci korištene kemikalija za ekstrakciju*

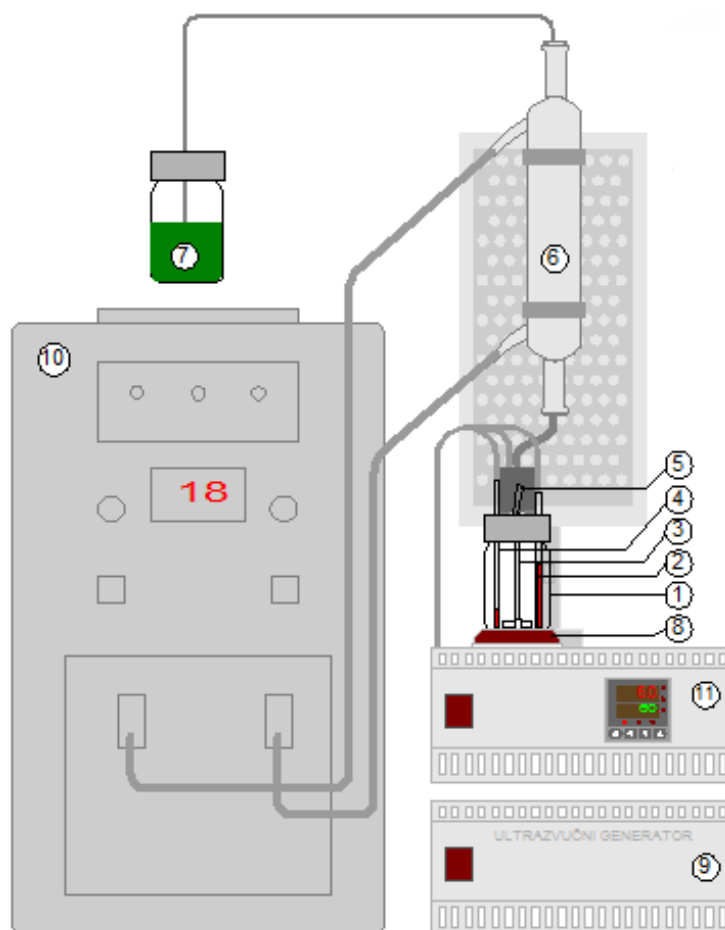
KEMIKA LIJE	DIMETILFORMAMID
Proizvođač	GRAM-MOL
Molekulska formula	C ₃ H ₇ NO
Strukturna formula	
Relativna molekulska masa, g mol ⁻¹	73.09
Temperatura vrelišta, °C	152-154
Gustoća, g cm ⁻³	0.948
Čistoća, %	99,8

Prije početka ekstrakcije potrebno je izračunati solvent odnos (S).

$$S = \frac{m(\text{otapala})}{m(\text{rafinata})} \quad (9)$$

Završetkom oksidacije provodi se filtracija kristala nastalih tijekom reakcije. Nastali kristali su dibenzotiofen sulfoni. Nakon filtracije u lijevku za odjeljivanje se razdvajaju rafinatna i ekstraktna faza. U rafinatnoj fazi nalazi se dibenzotiofen te se razdijeli na dva jednaka dijela da bi se ispitali utjecaji različitih parametara na ekstrakciju. Nakon što je rafinatna faza razdijeljena, dodaje se otapalo te se pomoću upravljačkog sučelja namjesti početni parametri i započinje ekstrakcija. Uzorak se uzima nakon 25 min. ekstrakcije te se analizira na plinskom kromatografu Shimadzu GC 2014 (slika 19.).

2.2 Aparatura i procesni uvjeti



Slika 14. Shema aparature za UAOD proces

Dijelovi aparature:

1. Stakleni reaktor 100ml
2. Grijač
3. Miješalo
4. Senzor temperature
5. Kapilara za uzorkovanje
6. Hladilo
7. Posuda s vodom
8. Ultrazvučni pretvornik 70W
9. Ultrazvučni generator 70W
10. Hladnjak rashladne vode
11. Mjerni i upravljački sustav

Aparatura korištena za ultrazvukom potpomognutu oksidacijsku desulfurizaciju nalazi se na Zavodu za naftu i petrokemiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije. Jednostavnost rukovanja i upravljanja procesnom opremom i aparaturom omogućuje precizna mjerna i regulacijska tehnika te povezanost aparature s računalnom jedinicom na kojoj se nalazi odgovarajući računalni program-"LAM-šaržna oksidacija". Upravo pomoću navedenog programa moguće je regulirati sve procesne parametre.



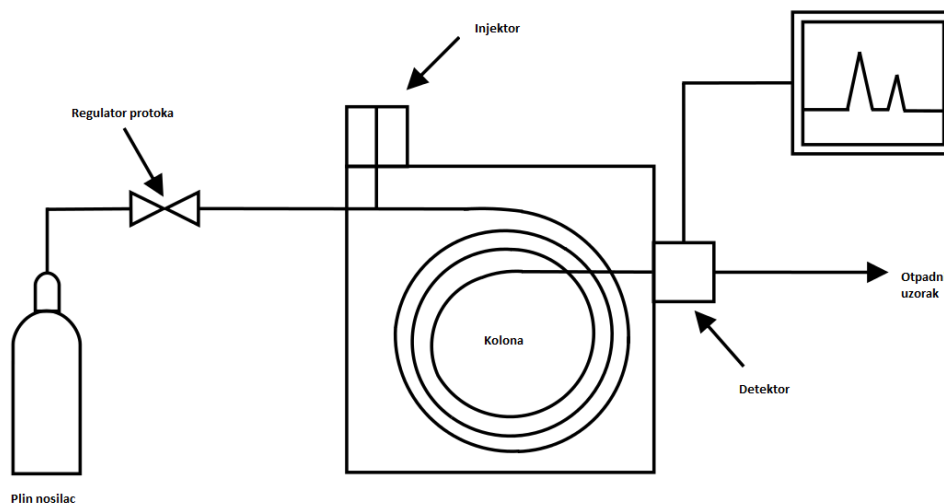
Slika 15. *Aparatura za provedbu eksperimenta*

U reaktoru od 70 ml nalazi se prethodno pripremljena modelna otopina dizelskog goriva volumena ~50 ml . Regulacijska oprema omogućuje mjerenje vremenskog intervala reakcije koji može biti u rasponu od 0 do 240 minuta. Najprije se provodi miješanje modelne otopine pomoću turbinskog miješala. Miješalo se sastoji od dvije lopatice nagnute pod kutom od 45° koje izazivaju miješanje u aksijalnom smjeru. Brzinu miješanja moguće je regulirati na samoj aparaturi i pomoću računalnog programa. Raspon broja okretaja miješala u minuti je od 1000 do 7000. Temperaturno osjetilo uronjeno u modelnu otopinu omogućuje precizno određivanje trenutne temperature u reaktoru dok keramički grijač služi za dovođenje topline u reaktor. Temperaturni interval, koji se podešava na samoj opremi ili na računalnoj jedinici, kreće se od sobne temperature do 90°C. Ultrazvučno miješalo frekvencije 40kHz i snage od 70W koristi se kako bi se poboljšao sam proces oksidacijske desulfurizacije, a njegovu snagu kao i ostale parametre procesa moguće je regulirati pomoću proporcionalno-integracijsko-derivacijske regulacije (PID-regulacija).

Plinski kromatograf

Plinska kromatografija upotrebljava se za odvajanje, kvantitativnu analizu, utvrđivanje čistoće tvari i identifikaciju komponenti.

Nakon oksidacijske desulfurizacije potrebno je provesti analizu produkata plinskom kromatografijom. Uzorak volumena 1 μ l injektira se špricom te ulazi u plinski tok koji ga prenosi do kolone. Kao mobilna faza upotrebljavaju se dušik i vodik. Plinska kromatografija, kao i sve ostale vrste kromatografije, temelji se na različitim afinitetima sastojaka smjese. Ključan uvjet provedbe kromatografije temelji se na različitoj topljivosti u stacionarnoj fazi. Kolonu napuštaju redom komponente po stupnju topljivosti, od najmanjeg stupnja topljivosti u stacionarnoj fazi prema najvećem. Komponente nakon što se odijele, vođene mobilnom fazom ulaze u detektor kako bi se odredila njihova količina u analitu.



Slika 16. Shema plinske kromatografije

Korišten je plinski kromatograf Shimadzu GC 2014 (Japan) sa plameno-ionizacijskim detektorom (FID). Kolona koja se nalazi unutar plinskog kromatografa je Phenomenex Zebron ZB-1 kapilarna kolona čije karakteristike su:

- duljina: 30,0 m
- unutarnji promjer: 0,53 mm
- debljina filma: 1,50 μ m

Tablica 5. *Uvjeti rada plinskog kromatografa*

	Uvjeti rada
Inertni plin	N ₂ /zrak
Protok	2.5 mL min ⁻¹
Temperatura detektora	250 °C
Temperatura injektora	300 °C
Vrijeme trajanja analize	14.50 min

2.3 Opis eksperimentalnog postupka

Prije provedbe samog procesa potrebno je pripremiti modelnu otopinu i odrediti volumene komponenti koje otapaju dibenzotiofen, a zadovoljavaju masene udjele komponenti u sustavu koje su definirane baždarnom krivuljom plinskog kromatografa. Mase komponenti računaju se pomoću formule

$$m = V \rho \quad (10)$$

iz poznate mase računa se maseni udio komponenti

$$w = \frac{m(t \text{ var } i)}{m(\text{smjese})} \quad (11)$$

Modelna otopina može se pripremiti nakon što su izračunati udjeli pojedinih komponenti. U nju se dodaje ~2,5% dibenzotiofena (DBT), 30% n-heksadekana (nhD), 27,5% n-dodekana (ndD), 40% n-heptana (nHep). Također je potrebno odrediti količine vodikova peroksida i dodekafosfotungstične kiseline prema ukupnom sumporu u sustavu. Udio sumpora u DBT-u računa se prema formuli

$$w(S - DBT) = \frac{M(S)}{M(DBT)} \quad (12)$$

iz čega proizlazi

$$m(S) = w(S) m(DBT) \quad (13)$$

Odnosi vodikova peroksida i dodekafosfovolframove kiseline sa sumporom određeni su u prethodnim istraživanjima³⁵ te je potrebno izračunati masu oksidansa i katalizatora koju je potrebno dodati modelnoj otopini kako bi se mogao provoditi eksperiment

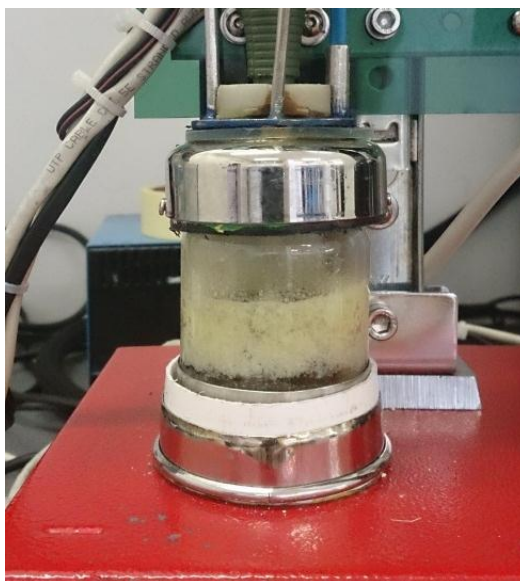
$$m(H_2O_2) = m(S) \cdot 100 \Rightarrow V(H_2O_2) = \frac{m(H_2O_2)}{\rho(H_2O_2)} \quad (14)$$

$$m(CH_3COOH) = m(S) \cdot 50 \Rightarrow V(CH_3COOH) = \frac{m(CH_3COOH)}{\rho(CH_3COOH)} \quad (15)$$

Kako bi se DBT otopio potrebno je pripremljenu heterogenu smjesu miješati pomoću prije opisane aparature (Slika 1.). Rad na aparaturi automatiziran je i vođen preko upravljačke jedinice. Prije samog početka rada potrebno je namjestiti parametre koje zahtijeva proces. Za samo otapanje pripremljene smjese DBT-a i otapala potrebno je namjestiti broj okretaja miješala na 3000 o/min, trajanje samog otapanja iznosi ~10 minuta, što također ovisi o temperaturi procesa koju za ovaj postupak nije potrebno optimirati. Kada je DBT otopljen u dodaje se površinski aktivna tvar - TOAB, koja je u krutom agregatnom stanju te ju je također potrebno otopiti. Broj okretaja miješala isti je kao u prethodnom postupku, ali za razliku od DBT-a topljivost površinski aktivne tvari puno je manja.



Slika 17. *Reaktorska posuda s modelnom otopinom i otopljenom PAT*



Slika 18. *Izgled reaktorske posude tijekom i na kraju provedenog eksperimenta*

Iz stvorene emulzije vidi se da je PAT otopljena, a može se uočiti i kako nema nikakvih krutih čestica (Slika 17.). Iz reaktora se uzima uzorak modelne otopine te se u reaktor dokapavanjem dodaje dodekafosfolvolframova kiselina otopljena u vodikovu peroksidu. Reakcija započinje istog trenutka kad i dokapavanje, što se manifestira stvaranjem mjehurića zraka u otopini i taloženjem sumpora na stjenci reaktorske posude (slika 18.). Na upravljačkom sučelju namjeste se parametri provedbe reakcije koja traje 40 minuta. Jačina ultrazvuka i temperatura ključni su parametri. Uzorak se uzima u 0., 5., 10., 20., 30. minuti te po završetku reakcije. Analiza uzoraka provodi se u plinskom kromatografu Shimadzu GC 2014 (slika 19.).

Prije samog početka rada plinskog kromatografa potrebno je pustiti sve plinove u optjecaj (zrak, dušik i vodik). Prekidačem na kućištu plinskog kromatografa uključuje se uređaj i računalo. Pokreće se program (*GC Solution*) u kojem se odabire opcija za upravljanje analizom (*Realtime*) i obradu dobivenih podataka (*Postrun*). Kada su odabrane metode kojom se provodi ispitivanje, uređaj se pušta u rad kako bi se zadovoljili uspostavljeni zadani uvjeti. Kada su temperature detektora i injektora dosegle zadanu temperaturu, uređaj je spreman za injektiranje i analizu uzorka. Spremnost uređaja očituje se porukom koja se pojavi na zaslonu uređaja i računala. Špricom se uzima 1 μL uzorka koji se injektira u uređaj. Vrijeme potrebno za provedbu analize je 14,50 minuta. Kako bi bilo moguće odrediti koje komponente izlaze kojim redom, prethodno je potrebno umetnuti parametre s retencijskim vremenom izlaska. Nakon toga uređaj se hladi, te se ponovno uspostavlja početni zadani uvjeti.

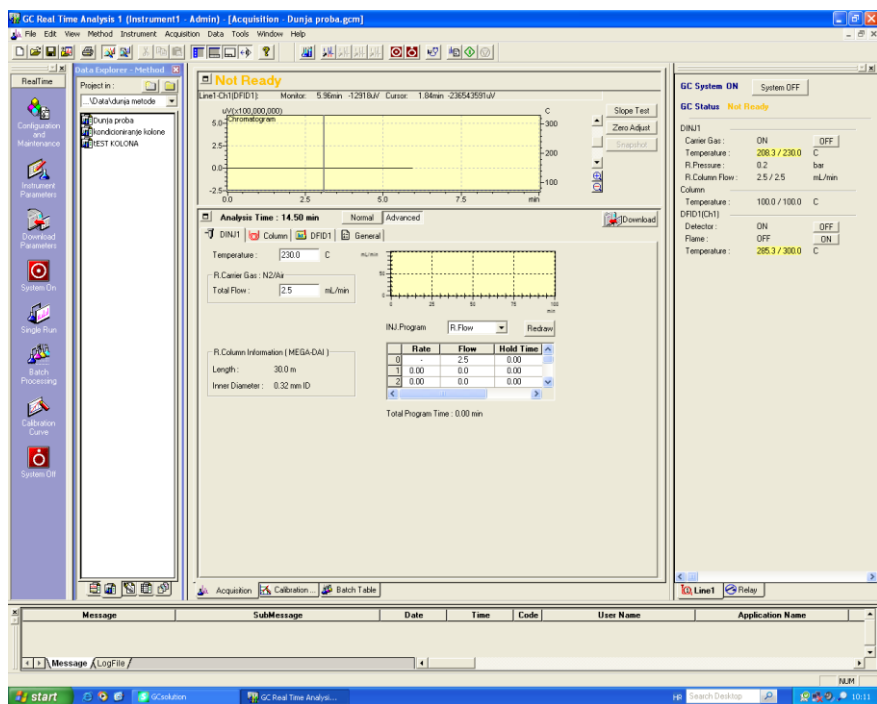
U slučaju ovog eksperimenta zadana retencijska vremena prikazana su u tablici 6.

Tablica 6. *Zadana retencijska vremena komponenti eksperimenata*

Komponente	Retencijsko vrijeme min ⁻¹
DBT	9,6
n-heptan	2,4
n-dodekan	5,5
n-heksadekan	8,2
DBT sulfon	12,5

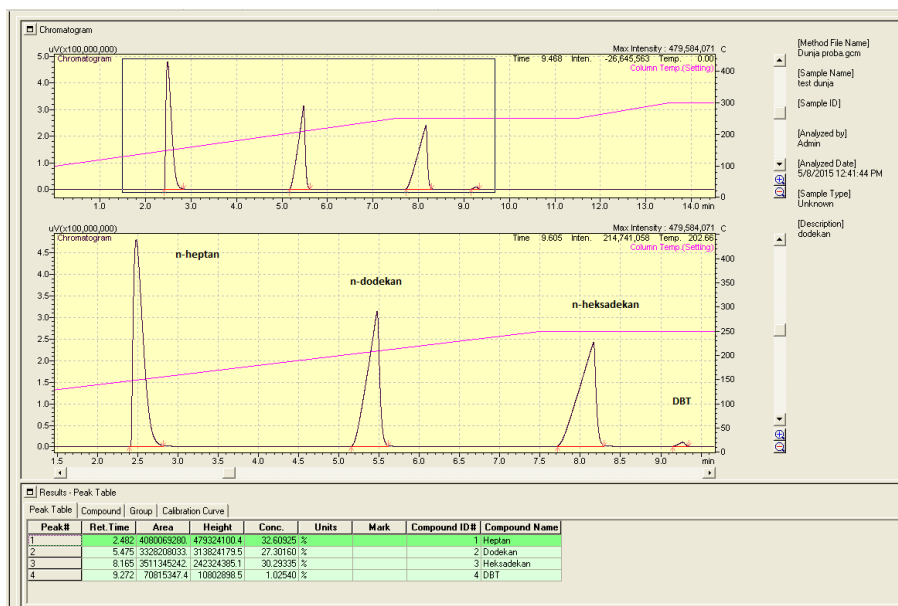


Slika 19. *Plinski kromatograf*



Slika 20. Sučelje Real Time opcije programa GC Solution

Dobiveni kromatogrami su rezultati analiza uzoraka na plinskom kromatografu. Daljnji tijek eksperimenta zahtijeva obradu kromatograma, koja se provodi određivanjem granica dobivenih pikova te njihovu interpretaciju. Svaka komponenta ima svoje vrijeme zadržavanja, ona su dana u tablici 6., a komponente koje se nalazi u uzorku izražene su pikovima na kromatogramu (Slika 21.).



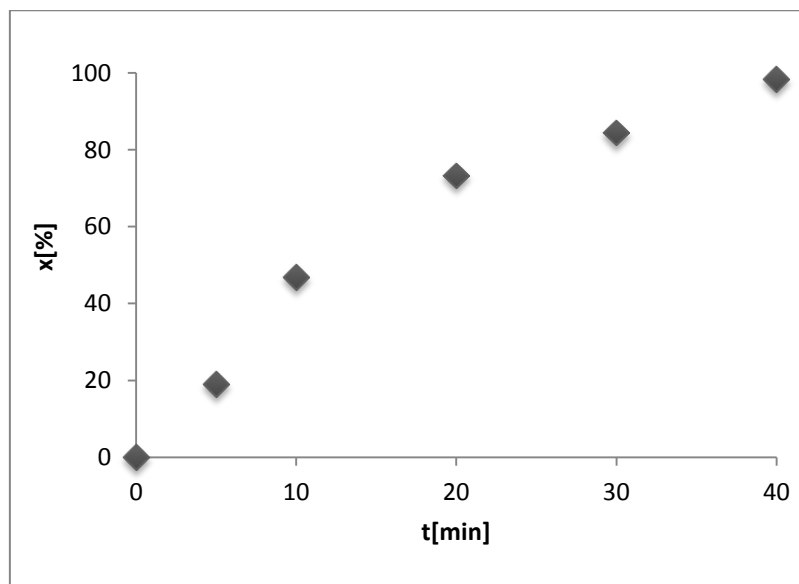
Slika 21. Prikaz kromatograma s karakterističnim pikovima

3 REZULTATI

Rezultati preliminarnih eksperimenata-utjecaj mase katalizatora

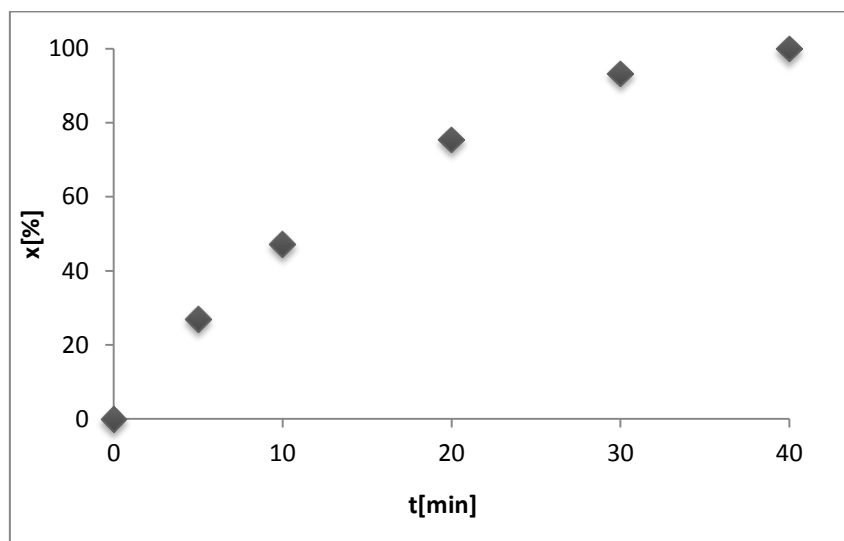
3.1 Utjecaj mase katalizatora na oksidaciju DBT-a

- Masa katalizatora iznosi 0,1046g



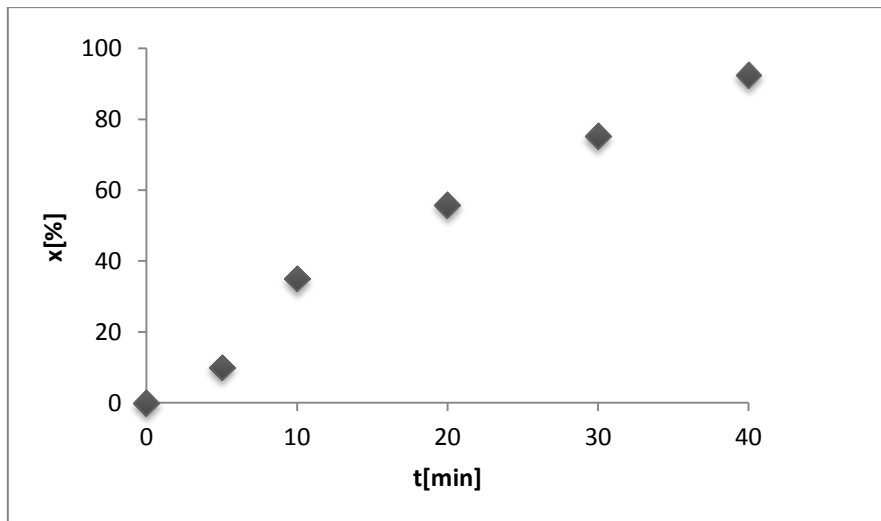
Slika 22. Konverzija DBT-a u ovisnosti o vremenu reakcije ($T = 50^{\circ}\text{C}$, $O:K=32,55:1$, $uzv=70$ W, 80 %)

- Masa katalizatora iznosi 0,1514g

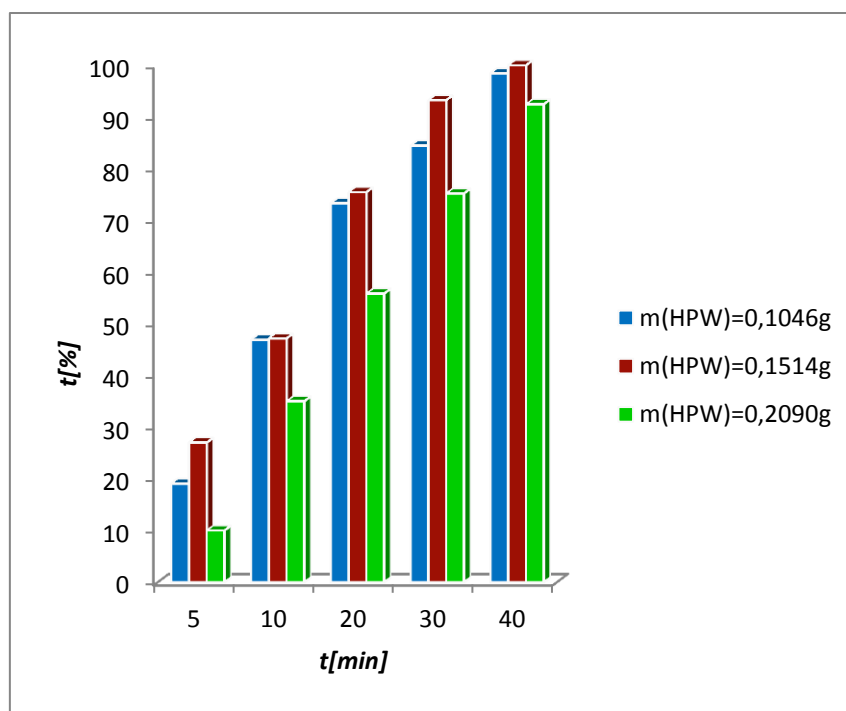


Slika 23. Konverzija DBT-a u ovisnosti o vremenu reakcije ($T = 50^{\circ}\text{C}$, $O:K=22,18:1$, $uzv=70$ W, 80 %)

- Masa katalizatora 0,2090g



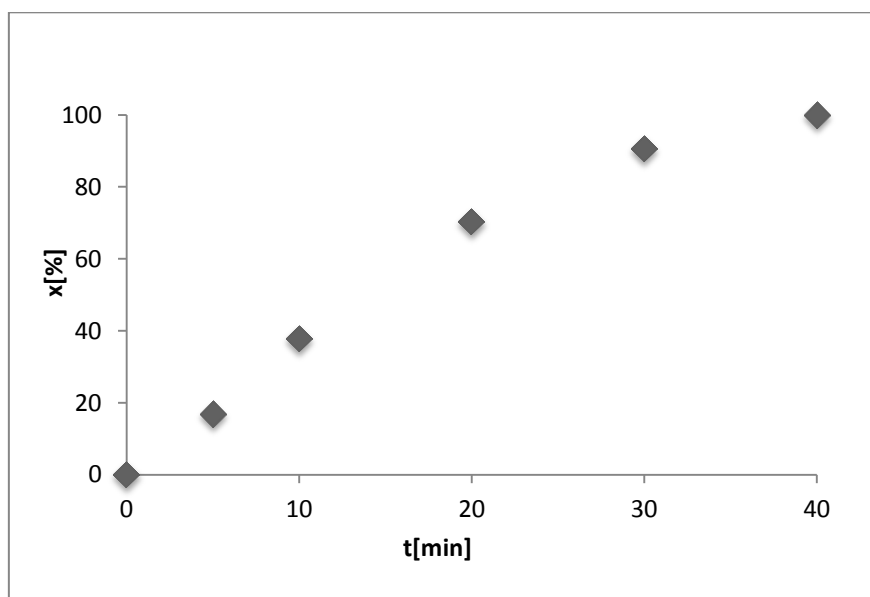
Slika 24. Konverzija DBT-a u ovisnosti o vremenu reakcije ($T = 50^{\circ}\text{C}$, $O:K=16,29:1$, $uzv=70$ W, 80 %)



Slika 25. Konverzije DBT-a u ovisnosti o masi katalizatora i vremenu reakcije ($T= 50^{\circ}\text{C}$, $uzv=70\text{ W}$, 80 %)

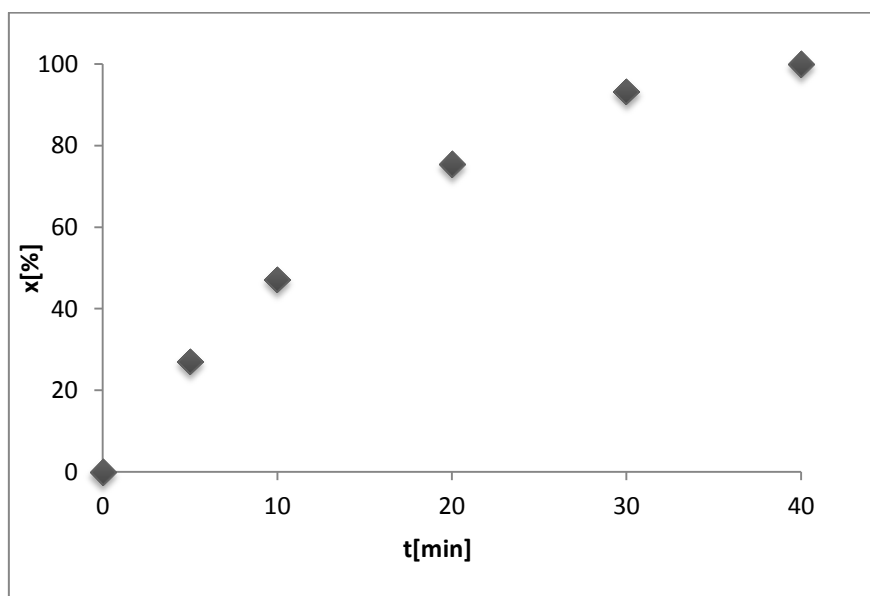
3.2 Utjecaj temperature na oksidaciju DBT-a

- Zadana temperatura provedbe eksperimenta 40°C



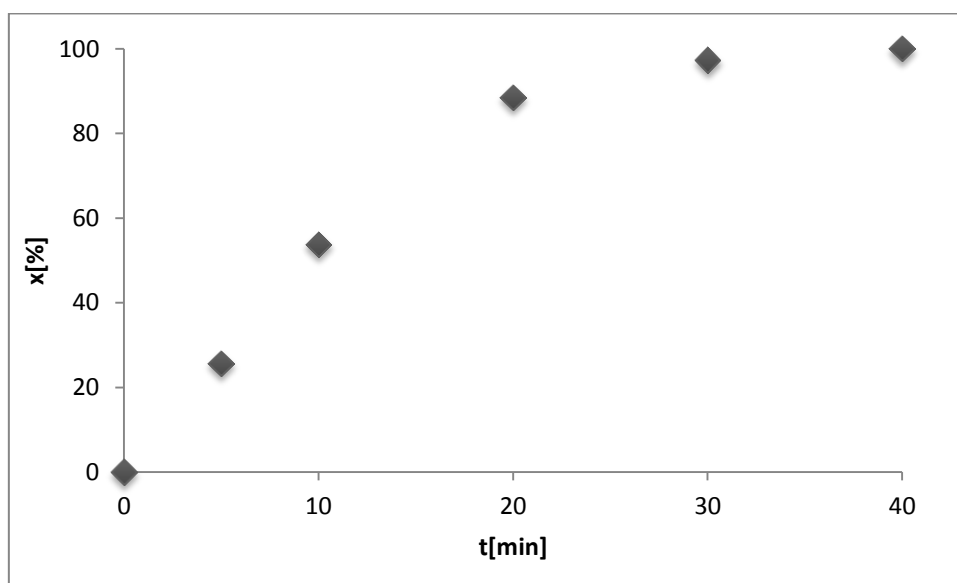
Slika 26. Konverzija DBT-a u ovisnosti o vremenu reakcije ($O:K=22,18:1$, $u_{zv}=70$ W, 80 %)

- Zadana temperatura provedbe eksperimenta 50°C



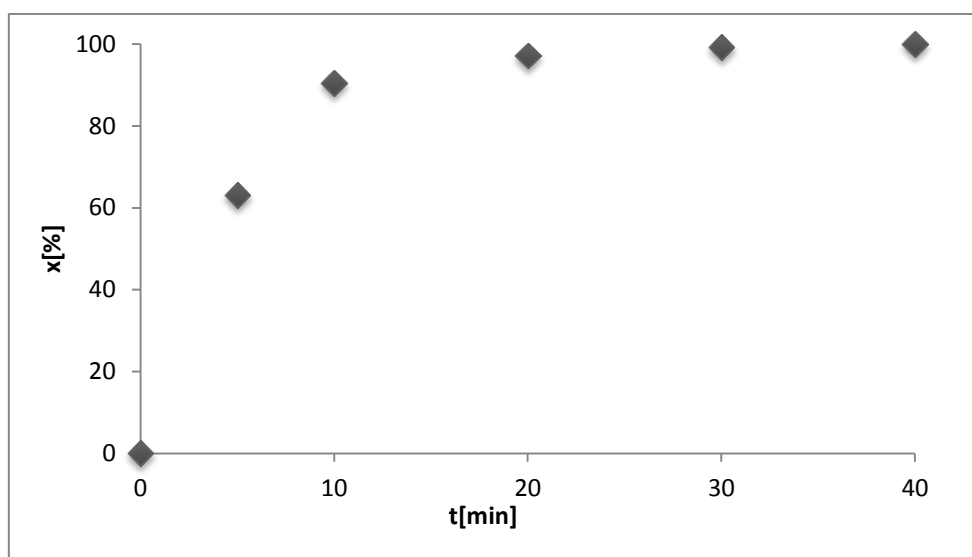
Slika 27. Konverzija DBT-a u ovisnosti o vremenu reakcije ($O:K=22,18:1$, $u_{zv}=70$ W, 80 %)

- Zadana temperatura provedbe eksperimenta 60°C

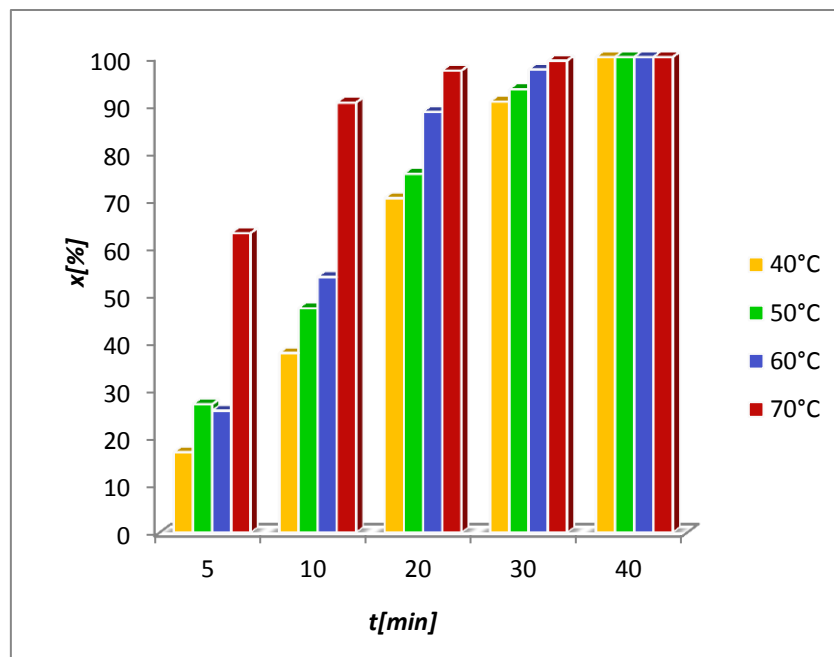


Slika 28. Konverzija DBT-a u ovisnosti o vremenu reakcije ($O:K=22,18:1$, $u_{zv}=70$ W, 80 %)

- Zadana temperatura provedbe eksperimenta 70°C



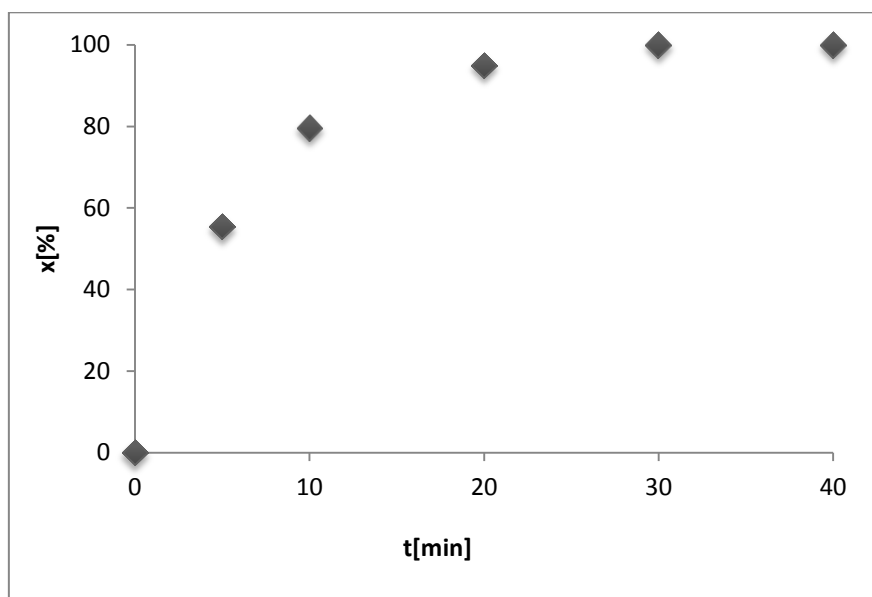
Slika 29. Konverzija DBT-a u ovisnosti o vremenu reakcije ($O:K=22,18:1$, $u_{zv}=70$ W, 80 %)



Slika 30. Konverzija DBT-a u ovisnosti o temperaturi i vremenu reakcije ($O:K=22,18:1$,
 $u_{zv}=70$ W, 80 %)

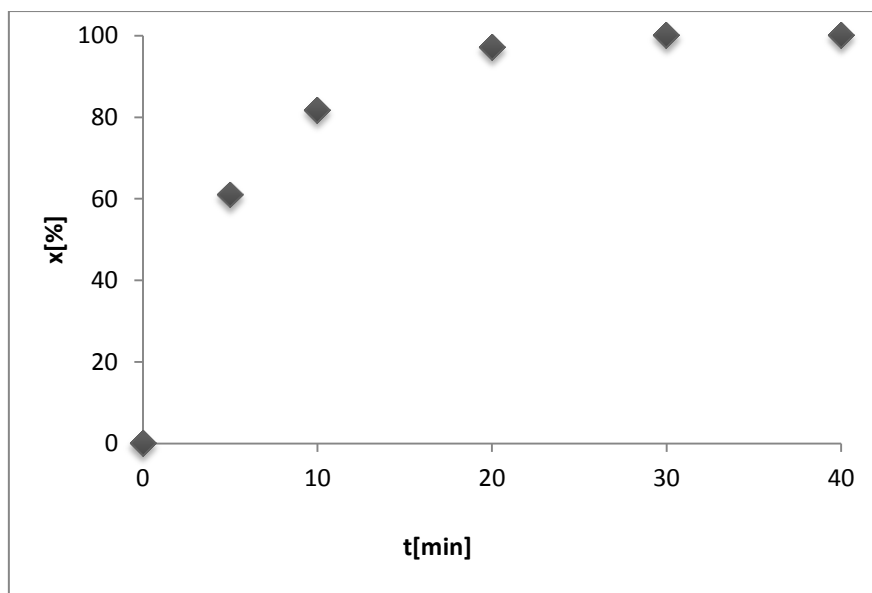
3.3 Utjecaj amplitude ultrazvuka na oksidaciju DBT-a

- Snaga uzv=70W, amplituda 50%



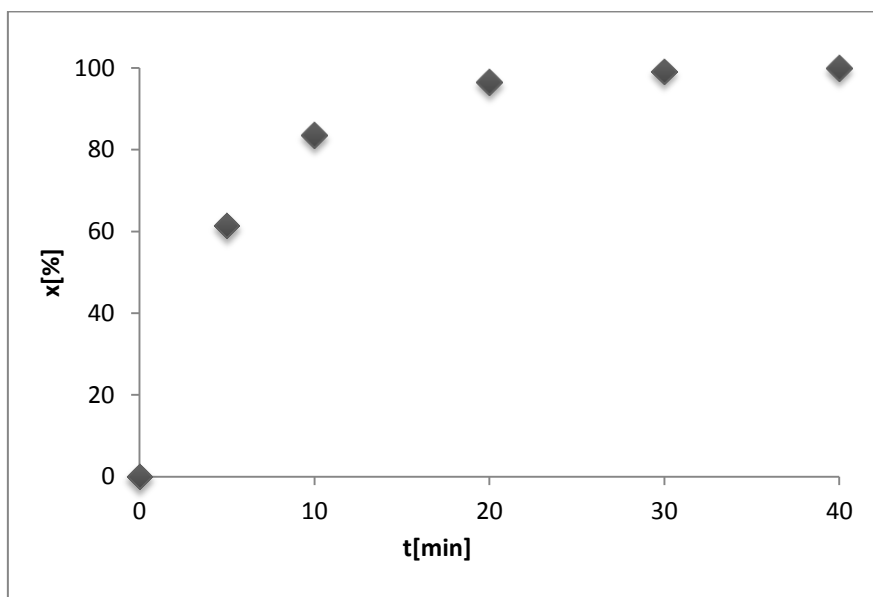
Slika 31. Konverzija DBT-a u ovisnosti o vremenu reakcije u procesu oksidacije ($T=70^{\circ}\text{C}$, $O:K=22,18:1$)

- Snaga uzv=70W, amplituda 60%



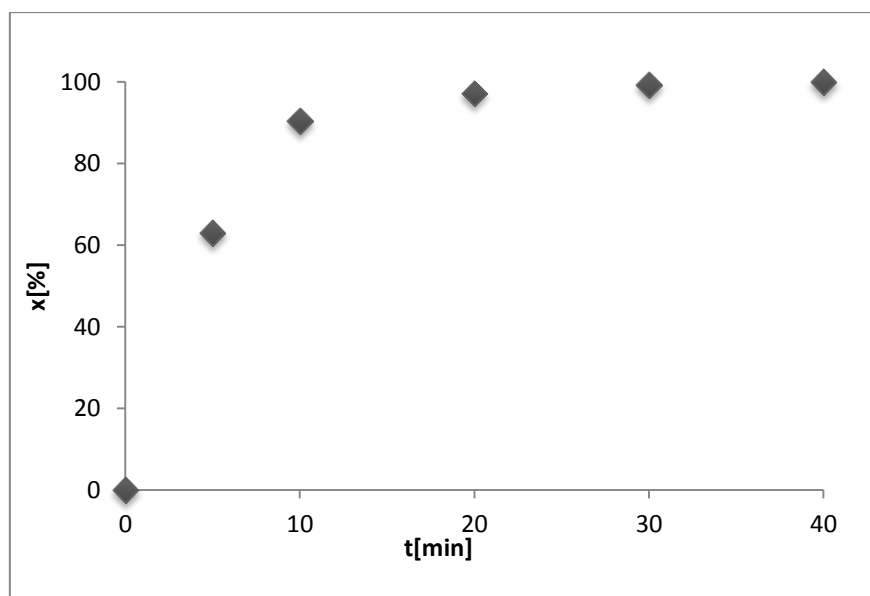
Slika 32. Konverzija DBT-a u ovisnosti o vremenu reakcije u procesu oksidacije ($T=70^{\circ}\text{C}$, $O:K=22,18:1$)

- Snaga uzv=70W, amplituda 70%

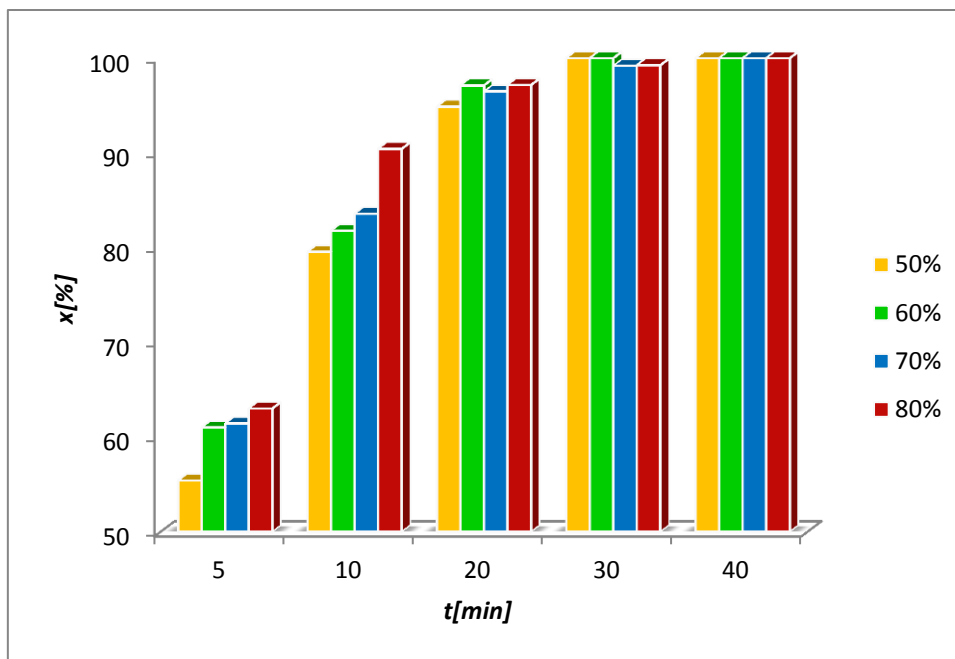


Slika 33. Konverzija DBT-a u ovisnosti o vremenu reakcije u procesu oksidacije ($T=70^{\circ}\text{C}$, $O:K=22,18:1$)

- Snaga uzv=70W, amplituda 80%

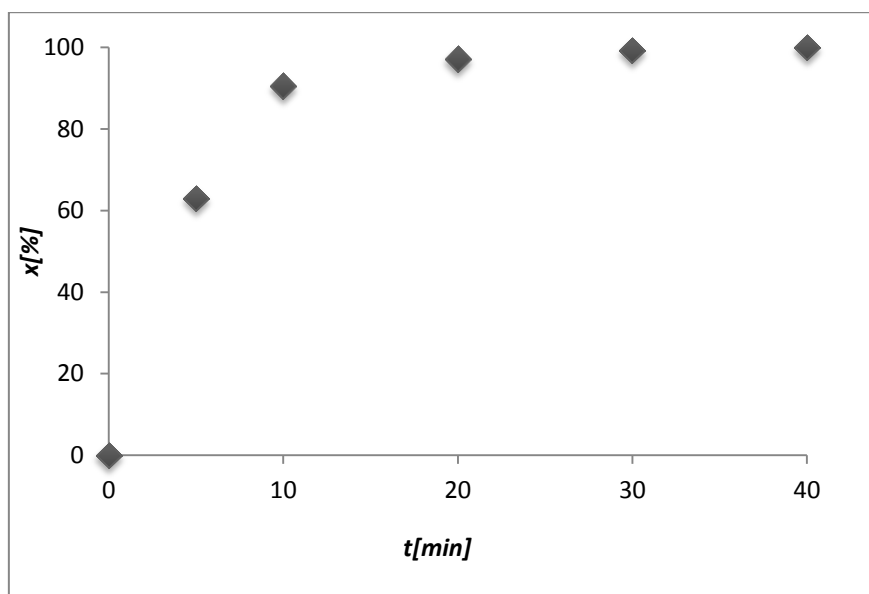


Slika 34. Konverzija DBT-a u ovisnosti o vremenu reakcije u procesu oksidacije ($T=70^{\circ}\text{C}$, $O:K=22,18:1$)



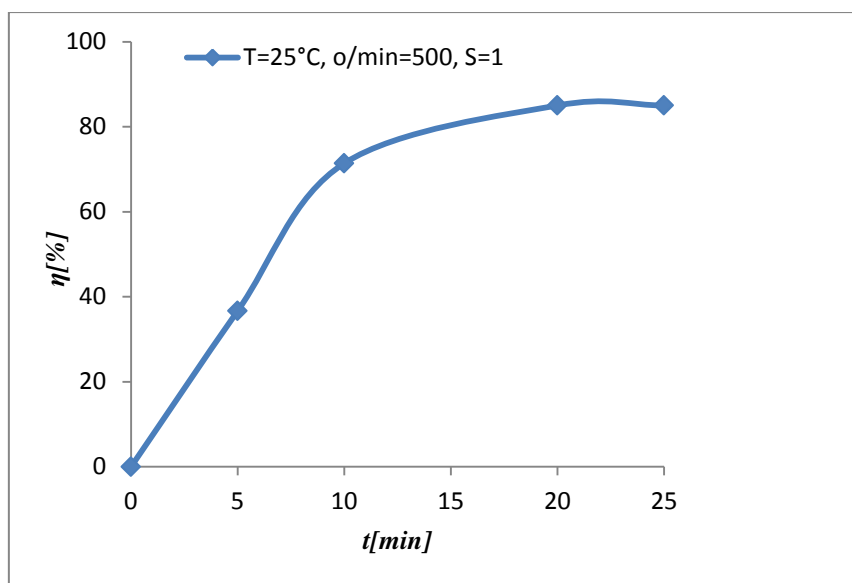
Slika 35. Konverzije DBT-a u ovisnosti o amplitudi ultrazvuka sange 70W i vremenu reakcije ($T=70^{\circ}\text{C}$, $O:K=22,18:1$)

3.4 Utjecaj vremena reakcije na oksidaciju DBT-a pri optimalnim uvjetima



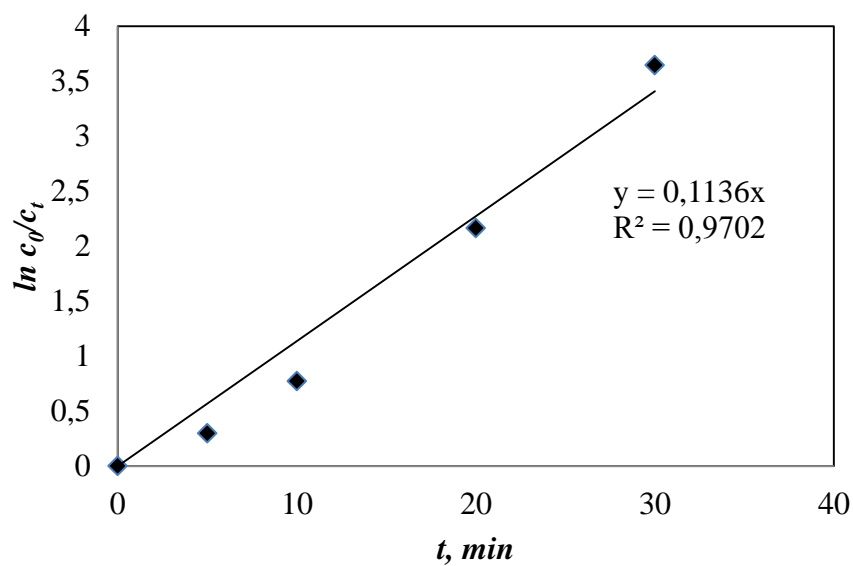
Slika 36. Konverzija DBT-a u ovisnosti o vremenu reakcije pri optimalnim uvjetima ($T=70^{\circ}\text{C}$, $O:K=22,18:1$, $uzv=70\text{W}$, 80%)

3.5 Utjecaj vremena na ekstrakciju rafinatne faze

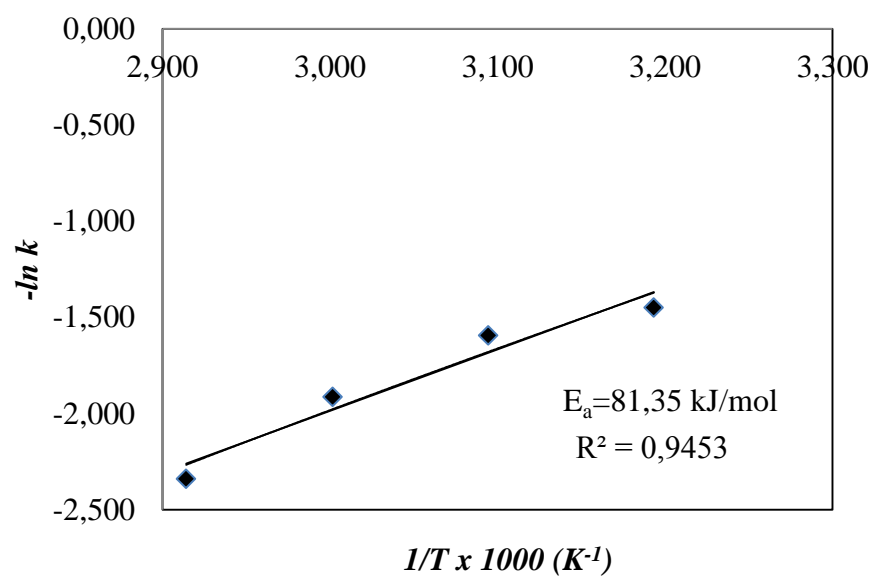


Slika 37. Utjecaj vremena na učinkovitost ekstrakcije rafinatne faze ($T=25^{\circ}\text{C}$, broj okretaja mješala 500 o/min, solvent odnos=1)

3.6 Kinetika procesa UAOD desulfurizacije



Slika 38. Ovisnost $\ln (C_0/C_t)$ u vremenu ($T= 60^{\circ}\text{C}$, $O:K=22,18:1$, $uzv=70\text{W}$, 80%)



Slika 39. Grafički test Arrheniusovog izraza, određivanje A_r i E_a

4 RASPRAVA

U ovom radu su istraženi utjecaji mase katalizatora, temperature, snage ultrazvuka i vremena reakcije oksidacije DBT-a. Također su za istu reakciju određene vrijednosti konstanti brzine reakcije i energija aktivacije.

Ispitan je utjecaj mase katalizatora (0,1046g, 0,1514g, 0,2090g), odnosno omjera oksidans:katalizator (33,55:1, 22,18:1, 16,29:1) na konverziju DBT-a pri stalnoj temperaturi od 50°C, uz 80%-tnu amplitudu ultrazvuka snage 70W te u rasponu vremena reakcije od 0-40 minuta. Iz rezultata na slikama 22.-25. vidljiv je porast konverzije DBT-a s povećanjem vremena reakcije za sve ispitane mase katalizatora s tim da je maksimalna vrijednost konverzije od 99,99% ostvarena uz masu katalizatora 0,1514g, što odgovara omjeru oksidans katalizator od 22,18:1. U literaturi je češće izražen omjer oksidansa i katalizatora od same mase katalizatora što istraživaču predstavlja polaznu točku za određivanje plana eksperimenta u vlastitim laboratorijskim uvjetima te kinetike procesa. U istraživanju Xiao-a i suradnika korišteni omjer oksidans:katalizator iznosio je 108:1 u sustavu vodikov peroksid/fosfotungstična kiselina te su postignute visoke konverzije uz manju potrošnju katalizatora.³⁶

Rezultati na slikama 26.-30. prikazuju utjecaj temperature (40°C, 50°C, 60°C, 70°C) na konverziju DBT-a pri konstantnom omjeru oksidans:katalizator od 22,18:1, uz ultrazvuk od 70W amplitude 80% u vremenskom periodu od 0-40 minuta. Vidljivo je da se porastom temperature povećava konverzija DBT-a u vremenu, a najbrži rast može se uočiti za temperaturu od 70°C gdje se već u 10-oj minuti postiže vrijednost veća od 90%, za razliku od ostalih temperatura koje ne uspijevaju dosegnuti ni 60% konverzije DBT-a. Navedena optimalna temperatura od 70°C nakon 20-e minute postiže gotovu linearnu vrijednost konverzije. Eksperimentima provedenim pri svim vrijednostima temperatura u 40-toj minuti postižu se 99,99%-tne vrijednosti konverzije. Rezultati pokazuju da je temperatura utjecajan parametar procesa te se utvrđivanjem optimalne temperature može bitno skratiti trajanje procesa. Deshpande je zajedno sa svojim suradnicima eksperimentalno pratio konverziju DMDBT-a. Oksidacijsko sredstvo korišteno u reakciji je H₂O₂, kao katalizator se koristio Na₂CO₃, u vremenskom periodu od 0 do 120 minuta. Osim što je reakcija bila potpomognuta ultrazvukom korišteno je i miješalo. Koncentracija DMDBT-a se gotovo linearno smanjila od 500 ppm na 250 ppm.³⁷

Slika 35. prikazuje utjecaj amplitude ultrazvuka snage 70W (50%, 60%, 70%, 80%) na promjenu konverzije DBT-a pri konstantnoj temperaturi od 70°C i omjeru oksidans:katalizator=22,18:1.

Uobičajno se sonokatalitički eksperimenti provode korištenjem ultrazvučne kupelji ili ultrazvučne sonde, dok je zbog malog volumena reaktora od 70ml za ovo istraživanje korištena ultrazvučna kupelj maksimalne snage 70W uz promijenjivu amplitudu, a rezultati su prikazani na slikama 31.-35. Iako se u 10-oj minuti eksperimenta može uočiti veća vrijednost konverzije pri 80%-tnoj amplitudi ultrazvuka, dobiveni rezultati ne pokazuju bitne razlike te se može zaključiti da snaga ultrazvuka nije značajan parametar.

Na slici 36. prikazan je utjecaj vremena (0, 5, 10, 20, 30, 40 minuta) na konverzije DBT-a pri eksperimentom određenim optimalnim uvjetima procesa: temperaturi od 70°C, omjeru oksidans:katalizator od 22,18:1 i 80%-tnoj amplitudi ultrazvuka snage 70W. Kao što je već rečeno, povećanjem vremena reakcije uočava se porast konverzije DBT-a a rezultati pokazuju da nakon 10-e minute vrijednosti postižu gotovo linearan porast. Tugrul Albayrak u radu sa svojim suradnicima eksperimentalno je dokazao kako je vrijeme reakcije značajni parametar procesa te kako se konverzija tiofenskih komponenti povećava tijekom vremena. Kao oksidacijsko sredstvo u eksperimentu korišten je vodikov peroksid, a kao katalizator mravlja kiselina.³⁸

Proces ekstrakcije, nakon oksidacije proveden je pri ranije utvrđenim optimalnim uvjetim; temperaturi od 25°C, broju okretaja mješala 500 o/minuti i solvent odnosu 1.³⁵ Provedbom procesa ekstrakcijske desulfurizacije nakon provedbe UAOD procesa postignute vrijednosti konverzije iznose 38,65% u 5-oj minuti, 71,40% u 10-oj minuti, a vrijednosti u 20-oj i 25-oj minuti su jednake i iznose 85% pri pri navedenim uvjetima (slika 37.).

Grafički prikazan pravac na slici 38. ukazuje na linearan odnos $\ln c_0/c_t$ i vremena te sa visokom vrijednosti R^2 potvrđuje dobro slaganje i opis reakcije pseudo-prvog reda za UAOD proces. Za različite temperature 40°C, 50°C, 60°C, 70°C vrijednosti konstante brzine iznose 4,26h⁻¹, 4,92 h⁻¹, 6,78 h⁻¹, 10,38 h⁻¹. Literaturno je dokazano da s višom vrijednosti konstante brzine reakcije raste brzina reakcije što se slaže s provedenim eksperimentom.³²

Slika 39. prikazuje kinetiku procesa oksidacije odnosno grafički test Arrheniusovog izraza. Određivanje A_r i E_a provedeno je pri različitim temperaturama (40°C, 50°C, 60°C, 70°C) pri konstantnom omjeru oksidans:katalizator=22,18:1 i 80%-tnoj amplitudi ultrazvuka snage 70W, u vremenskom periodu od 0 do 40 minuta. Brzina reakcije ovisi o različitim faktorima

reakcije uključujući koncentracije OSC-a, oksidacijskog sredstva te temperature. Obzirom da se oksidacijsko sredstvo dodaje u suvišku, iako je reakcija 2.reda, reakcija se promatra kao reakcija pseudo-prvog reda te se zbog toga prati samo konverzija DBT-a odnosno OSC-a. Na temelju dobivenih rezultata izračunata energija aktivacije iznosi 81,35 kJ/mol. Zhu je zajedno sa svojim suradnicima eksperimentalno dokazao da je reakcija oksidacijske desulfurizacije DMDBT-a i BT-a pseudo-prvog reda u $[\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}(\text{CH}_3)_3]_4[\text{H}_2\text{NaPW}_{10}\text{O}_{36}]/\text{H}_2\text{O}_2$. Energija aktivacije izračunata pri temperaturama od 30°C, 40°C, 50°C, 60°C iznosi za BT 65,3 kJ/mol, a za DMDBT 54,2 kJ/mol.³². S obzirom da je u ovom radu korištena ultrazvučna kupelj vrijednosti energije aktivacije veće su od vrijednosti dobivenih u radu Zhu-a i suradnika u kojem je korišteno mehaničko miješalo.

5 ZAKLJUČCI

U ovom radu proučavan je utjecaj temperature reakcije, snage ultrazvuka, mase katalizatora i vremena oksidacije na proces ultrazvukom potpomognute oksidacijske desulfurizacije (UAOD) modelne otopine dizelskog goriva. Iz rezultata istraživanja opisanih u ovom radu mogu se izvesti zaključci:

- provedbom istraživanja utjecaja mase katalizatora na konverziju DBT-a određena je optimalna masa katalizatora od 0,1514g,
- u rasponu ispitivanih temperatura 40°C, 50°C, 60°C, 70°C u procesu desulfurizacije najveća učinkovitost postignuta je provedbom eksperimenta na temperaturi od 70°C gdje se već u 10-oj minuti postiže 90%-tna vrijednost konverzije. To ukazuje na značajan utjecaj temperature kao parametra procesa,
- promjenom amplitude ultrazvuka u rasponu 50 do 80% izražen je utjecaj snage ultrazvuka na konverziju DBT-a. Najbolji rezultati postignuti su primjenom 80%-tne amplitude ultrazvuka od 70W. Vrlo male razlike u dobivenim rezultatima ukazuju da snaga ultrazvuka nije značajan parametar,
- ispitivanjem utjecaja vremena reakcije oksidacije od 0 do 40 minuta opažen je porast konverzije dibenzotiofena s povećanjem vremena oksidacije pri čemu se u 40-oj minuti pri optimalnim uvjetima postiže 99,99%-tna konverzija DBT-a,
- nakon procesa oksidacije provedena je ekstrakcija rafinatne faze dimetilformamidom, te je istražen utjecaj vremena procesa, pri ranije određenim optimalnim uvjetima; temperaturi od 25°C, broju okretaja mješala 500 o/min, solvent odnosu 1. U 25. minuti provedbe ekstrakcije postignuta je učinkovitost od 85%,
- iz linearnog odnosa $\ln c_0/c_t$ i vremena reakcije te s visokom vrijednosti R^2 potvrđuje se dobro slaganje i opis reakcije pseudo-prvim redom za UAOD proces pri čemu su izračunate vrijednosti konstanti brzina reakcije od 4,26h⁻¹, 4,92 h⁻¹, 6,78 h⁻¹, 10,38 h⁻¹, te energija aktivacije od 81,35 kJ/mol,
- Iz provedenog istraživanja može se zaključiti da je dodekafosfovolframova kiselina selektivan katalizator, te se provedbom reakcije pri optimalnim uvjetima postiže visoka konverzija DBT-a u kratkom vremenu reakcije, što ukazuje na mogućnost korištenja ovog procesa kao alternativnog procesa desulfurizacije.

6 SIMBOLI

2,8 DM DBT	2,8-dimetilbezzotiofen
4,6 DM DBT	4,6–dimetildibenzotiofen
4MDBT	4metildibenzotiofen
ADS	Adsorpcijska desulfurizacija
Al ₂ O ₃	Aluminij oksid
BDS	Biodesulfurizacija
BNT	Benzonaftatitiofen
Br ⁻	Bromidni ion
BT	Benzotiofen
Cl ⁻	Kloridni ion
CO ₂	Ugljični dioksid
Co-Mo	Kobalt-Molibden
Cu–ZnO	Bakar-Cinkov oksid
DBT	Dibenzotiofen
DBTO	Dibenzotiofensulfoksid
DBTO ₂	Dibenzotiofen sulfon
DMDBT	Dimetildibenzotiofen
δ	Hildebrandov parametar topljivosti
EDS	Ekstrakcijska desulfurizacija
η	Iskorišćenje procesa
F ⁻	Fluoridni ion
H ₂ O	Voda
H ₂ O ₂	Vodikov peroksid
H ₂ S	Sumporovodik
H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	Fosfomolibdenska kiselina
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	Fosfovolframova kiselina
I ⁻	Jodov ion
Mo(IV)	Molibden(IV)
MTBE	t-butil metil eterom
Ppm	parts per million
ndD	n-heksadekana
nhD	n-dodekana

nHep	n–heptana
Ni	Nikal
NO _x	Dušikovi oksidi
O ₂	Kisik
ODS	Oksidacijska desulfurizacija
O:K	Omjer oksidansa i katalizatora
OSC	Organski sumporni spojevi
PAT	Površinski aktivna tvar
PID regulacija	Proporcionalno-integracijsko-derivacijska
SAD	Sjedninjene Američke Države
TBHP	<i>tert</i> -butil hidroksi peroksid
Ti (IV)	Titanij (IV)
TOAB	Tetra oktil amonij bromid
TOAF	Tetra oktil amonij fluorid
UAOD desulfurizacija	Ultrazvučno potpomognuta oksidacijska
ULDS	Gorivo s ultra niskim sadržajem sumpora
V (V)	Vanadij (V)
W (IV)	Volfram (V)
ZnO	Cinkov oksid

7 LITERATURA

1. Cerić, E., Nafta, procesi i proizvodi, IBC, Sarajevo, 2012., str.4.-6.
2. Song, C., Ma, X., New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization, Appl. Catal. B-Environ., **41** (2003) 207–238.
3. <http://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/Energy-economics/statistical-review-2015/bp-statistical-review-of-world-energy-2015-full-report.pdf> (pristup 20. Lipnja 2015.)
4. Sertić-Bionda, K., Procesi prerade nafte, Interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2006.
5. Collins, F.M., Lucy, A.R., Sharp, C., Oxidative desulphurisation of oils via hydrogen peroxide and heteropolyanion catalysis, J. Mol.Catal. A-Chem., **117** (1997) 397-403.
6. Stanislaus, A., Marafi, A., Rana, M.S., Recent advances in the science and technology of ultra low diesel (ULDS) production, Catal. Today, **153** (2010) 1-68.
7. Lee, S. Encylopedia of Chemical Processing, Volume 1; Taylor&Francis Group, (2006) 653
8. Cooper, B.H., Knudsen, K.G., Ultra deep desulfurization of diesel: how and understanding of the underlying kinetics can reduce investment costs, Practical Advances in Petroleum Processing, New York, 2006., str. 297-316.
9. Babich, I.V., Moulijn, J., Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a rewiew, Fuel **82** (2003) 607-631.
10. C. Song, X. Ma, New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization, Appl. Catal. B: Environ. **41** (2003) 207-220
11. Petrov, S.G., Donovan, A.M., Stratiev, D.S., Challenges facing European refiners today, J. Int. Res. Publication **3** (2002) 1311
12. Breysse, M., Djega-Mariadassou, G., Pessayre, S., Geantet, C., Vrinat, M. , Perot, G., Lemaire, M., Deep desulfurization: reactions, catalysts and technological challenges, Catal. Today **84** (2003) 129
13. Otsuki S. Nonaka T, Takashima N, Qian W, Ishihara A. Oxidative desulfurization of lihgt gas oil and vacuum gas oil by oxidation and solvent extraction, Energy Fuels **14** (2000) 1232-1239
14. Kertesz, M. A., Riding the sulfur cycle-metabolism of sulfonates and sulfate esters in Gram-negative bacteria, FEMS Microbiol. Rev., **24** (1999) 135–175

15. Stoner, D.L., Wey, J.E., Barrett, B.K., Jolley, J.G., Modification of water soluble coal-derived products by dibenzothiophene degrading microorganisms, *Appl. Environ. Microb.* 56 (1990) 2667–2676
16. Campos-Martin, J.M., Capel-Sanchez, M.C., Perez-Presas, P., Fierro, J.L.G., *Oxidative Processes of Desulfurization of Liquid Fuels*, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, Madrid, Spain
17. EPA-Diesel RIA, Regulatory Impact Analysis: Heavy-Duty Engine and Vehicle Standards and Highway Diesel Fuel Sulfur Control Requirements, United States Environmental Protection Agency, Air and Radiation, EPA420-R-00-026 (2000)
18. Acero, J., Berdugo, C., Mogollón, L., Biodesulfurization process evaluation with *Gordona Rubropertinctus* strain, *CT&F-Ciencia, Tecnología y Futuro* Vol. 2, Num. 4 (2003) 43-52
19. J.H. Kim, X.Ma, A. Zhou, C. Song, Ultra clean desulfurization and denitrogenation of diesel fuel by selective adsorption over three different adsorbents: a study on adsorptive selectivity and mechanism, *Catal. Today* 111 (2006) 74–83
20. P.J. Bailes, Solvent extraction in an electrostatic field, *Ind. Eng. Chem.* 20 (1981) 564–570
21. <http://cee.usc.edu/assets/027/86258.pdf> (pristup 25. Lipnja 2015.)
22. Wan, M., Yen, T. Enhance Efficiency of Tetraoctylammonium Fluoride Applied to Ultrasound-Assisted Oxidative Desulfurization (UAOD) Process, *Appl. Catal. A-Gen.*, 319 (2007) 237–245
23. Jevtić, M., Sonohemijaska sinteza i karakterizacija hidroksiapatita i poli (d, l-laktid-koglitolid)/hidroksiapatit kompozita., *Magistarska teza.*, Beograd 2008., 17-21.
24. Mei, H., Mei, B. and Yen, T., A New Method for Obtaining Ultra-Low Sulfur Diesel Fuel via Ultrasound Assisted Oxidative Desulfurization, *Fuel*, 82 (2003) 405–414
25. Paniv, P., Pysh'ev, S., Gaivanovich, V., Lazorko, O., Noncatalytic Oxidation Desulfurization of the Kerosene Cut, *Chem. Tech. Fuels Oil+*, 42(3)(2006) 159–168
26. Greenspan, F., Oxidation Reactions with Aliphatic Peracids, *Ind. Eng. Chem.*, 39(7) (1947) 847–848
27. Lanju, C., Shaohui, G., Dishun, Z., Jialin, W. and Tong, M., Oxidation of Thiophenes over Silica Gel Using Hydrogen Peroxide and Formic Acid, *Energ. Source.*, 30(4) (2008) 370–376
28. Bäckvall, J.E., *Modern oxidation methods*, Wiley –VCH, Weinheim, 2010., str. 154-182

29. Dončević, M., Procjena prijenosnih svojstava u procesu desulfurizacije i denitrifikacije motornih goriva ionskim kapljevina, diplomski rad, FKIT, 2013.
30. Fadhel, Z., S., Desulfurization of Light Diesel Fuel Using Chloramine T and Polymer Supported Imidation Agent, University of Technology, 2010, str. 15, 24,
31. <http://www.dow.com/products/market/personal-care-and-apparel/product-line/cellosolve-solvent/product/cellosolve/> (pristup 9.7.2015.)
32. Zhu, W., Zhu, G., Li, H., Chao, Y., Zhang, M., Du, D., Wang, Q., Zhao, Z., Catalytic kinetics of oxidative desulfurization with surfactant-type polyoxometalate-based ionic liquids, Fuel Process. Technol., 106 (2013) 70-76
33. Suslick, K.S., Sonochemistry. Science 247 (1990) 1439–1445
34. Gomzi, Z., Kemijski reaktori. HINUS, Zagreb, (1998)
35. R. Joskić, Oksidacijska desulfurizacija dibenzotiofena s vodikovim peroksidom, diplomski rad, FKIT, Zagreb, 2013.
36. Xiao, J., Wu, L., Wu, Y., Liu, B., Dai, L., Li, Z., Xia, Q., Xi, H., Effect of gasoline composition on oxidative desulfurization using a phosphotungstic acid/activated carbon catalyst with hydrogen peroxide, Applied Energy, 113 (2014) 78-85
37. Desphande, A., Bassi, A., Prakash, A., Ultrasound-Assisted, Base-Catalyzed Oxidation of 4,6-Dimethyldibenzothiophene in a Biphasic Diesel-Acetonitrile System, Energy & Fuels, 19 (2005) 28-34
38. Tugrul Albayrak, A., Ali Gurkaynak, M., Sonocatalytic oxidative desulfurization of thiophene and its derivatives, Procedia Engineering, 42 (2012) 1711-1719

